

Partialoxidation von Methanol zu Formaldehyd an geträgerten Vanadium- Antimon-Oxid-Katalysatoren

- Untersuchungen zum Einfluss des Trägermaterials -

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. (FH) Melanie Schumann
aus Aschaffenburg

Referent:	Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel
Korreferent:	Prof. Dr. Christian Hess
Tag der Einreichung:	10.09.2015
Tag der mündlichen Prüfung:	23.11.2015

Darmstadt 2016

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom **August 2010** bis **September 2015** im Fachbereich Chemie am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der **Technischen Universität Darmstadt** unter der Leitung von **Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel** angefertigt.

Teile der vorliegenden Arbeit sind bereits veröffentlicht oder auf Tagungen präsentiert worden:

Patentanmeldungen

H. Vogel, A. Zipp, A. Drochner, M. Schumann, H.-J. Eberle
Verfahren zur Herstellung von auf pyrogene Kieselsäure geträgerten VSbyOx Katalysatoren mit verbesserter Katalysatorperformance
WO2013041501

H. Vogel, A. Zipp, A. Drochner, M. Schumann, C. Rüdinger
Vanadium-Antimon-Mischoxid Katalysator seine Herstellung und Verfahren zur Partialoxidation von Alkoholen zu Aldehyden
Deutsche Patentanmeldung 10 2014 204628.9 (März 2014)

Vorträge

M. Schumann, H.-J. Eberle, R. Heidenreich, A. Drochner, H. Vogel,
Investigations of supported vanadium antimony oxides using DRIFT-Spectroscopy,
8th European Congress of Chemical Engineering, 25 - 29 September 2011, Berlin,
Deutschland.

M. Schumann, H.-J. Eberle, R. Heidenreich, A. Drochner, H. Vogel,
Untersuchungen von Vanadium-Antimon-Oxiden mittels DRIFT-Spektroskopie
Doktorandenworkshop TU Darmstadt, 14. Dezember 2011, Darmstadt

M. Schumann, J. H. Curtze, A. Drochner, H. Vogel,
Supported vanadium antimony oxides for the oxidation of methanol to formaldehyde,
7th World Congress on Oxidation Catalysis, 09 - 12 Juni 2013, St. Louis, USA.

Poster

M. Schumann, A. Drochner, H. Vogel,

DRIFT-Spectroscopy - A key method to investigate the nature and dynamics of adsorbates

Doktorandenworkshop TU Darmstadt, 15. Dezember 2010, Darmstadt

M. Schumann, TU Darmstadt/D; H.-J. Eberle, A. Zipp, Wacker Chemie AG, München/D; A. Drochner, H. Vogel, TU Darmstadt/D

Untersuchung von geträgerten Vanadium-Antimon-Oxid-Katalystoren für die oxidative Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd

45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 14. - 16. März 2012, Weimar

M. Schumann, TU Darmstadt/D; H.-J. Eberle, A. Zipp, Wacker Chemie AG, München/D; A. Drochner, H. Vogel, TU Darmstadt/D

Investigation of supported vanadium-antimony-oxides for the oxidation of methanol to formaldehyde

15th International Congress on Catalysis, 01 - 06. Juli 2012, München

M. Schumann, J. H. Curtze, A. Drochner, H. Vogel,

Supported vanadium antimony oxides for the oxidation of methanol to formaldehyde,

46. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 13. - 15. März 2013, Weimar

M. Schumann, J. H. Curtze, A. Drochner, H. Vogel,

Supported vanadium antimony oxides for the oxidation of methanol to formaldehyde,

7th World Congress on Oxidation Catalysis, 09 - 12 Juni 2013, St. Louis, USA.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

Prof. Dr.-Ing H. Vogel für die Möglichkeit, diese Arbeit durchführen zu können, seine fachliche Unterstützung und sein Vertrauen.

Herr Prof. Dr. C. Hess für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof. Dr.-Ing. A. Drochner für die kritische Durchsicht dieser Arbeit, seine zahlreichen Ratschläge und die fruchtbaren Diskussionen.

Der Firma Wacker Chemie AG insbesondere Herrn Dr. Eberle und Herrn Dr. Zipp für die Kooperation, finanzielle Unterstützung und die Bereitstellung der Trägermaterialien.

Herrn Dipl. Ing. Jan Henning Curtze, Herrn Msc. Benjamin Betz, Herrn Msc. Arthur Vizer und Frau Bsc. Kristina Zentel für ihre tatkräftige Unterstützung und die unzähligen kleinen Beiträgen zu dieser Arbeit.

Meinen Kollegen aus Büro 313 für die schöne Zeit und die vielen gemeinsamen Stunden.

Allen Kollegen des Arbeitskreises für die gute Zusammenarbeit.

Den Mitarbeitern der Werkstätten für ihre tatkräftige Hilfe.

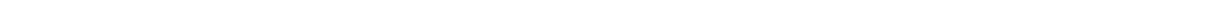
Meinen Eltern, meiner Schwester und der ganzen Familie ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Eure aufmunternden Worte kamen zur rechten Zeit. Vielen Dank!

Angelo Raczek für das Korrektur lesen dieser Arbeit und vor allen Dinge für seine große Liebe, Zuneigung und Geduld.





Für meine Familie





Abkürzungsverzeichnis

A_i	Ausbeute der Komponente i		
BET	Methode nach Brunauer, Emmett und Teller		
CF	Kalibrierfaktor		
DME	Dimethylether		
DMM	Dimethoxymethan		
DRIFTS	Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie		
DTA	Differenzthermoanalyse		
DTG	erste Ableitung des DTA-Signals		
DTGS	deuteriertes Triglycinsulfat		
E_A	Aktivierungsenergie	/	kJ mol^{-1}
EDX	energiedisperse Röntgenspektroskopie		
ESCA	<i>electron spectroscopy for chemical analysis</i>		
F	Volumenkorrekturfaktor		
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie		
Fäll.	Fällung		
GMZ	Gasmesszelle		
KS	Kieselsäure		
$I_{i,m}$	Ionenstrom der Komponente i auf der Massenzahl m	/	eV
nat.	natürlich		
\dot{n}	Stoffmengenstrom	/	mol s^{-1}
m	Masse	/	kg
MCM-41	poröses Silica von Mobile Composition of Matter		
MCT	Mercury Cadmium Telluride		
MeOH	Methanol		
MF	Methylformat, Ameisensäuremethylester		
MFC	Massendurchflussmesser		
p_i	Partialdruck der Komponente i	/	bar
POM	Polyoxymethylen		
pyr.	pyrogen		
r	Reaktionsgeschwindigkeit		
R	allgemeine Gaskonstante		
REM	Rasterelektronenmikroskop		
t	Zeit	/	s
T	Temperatur	/	K
TG	Thermogravimetrie		
TOF	Turn over frequency	/	s^{-1}
TPO	Temperaturprogrammierte Oxidation		
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion		
TPRkt	Temperaturprogrammierte Reaktion		
TPSR	Temperaturprogrammierte Oberflächenreaktion		
S_i	Selektivität der Komponente i		
U_i	Umsatz der Komponente i		
\dot{V}	Volumenstrom	/	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$

XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie		
XRD	Röntgenbeugung		
α	Umsetzungsgrad	/	%
β	Heizrate	/	K s ⁻¹
φ	Volumenanteil	/	% (L L ⁻¹)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	/	cm ⁻¹
w	Halbwertsbreite		

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Motivation	3
3. Stand des Wissens	5
3.1. Industrielle Umsetzung von Methanol zu Formaldehyd	5
3.1.1. Silberkatalysatoren	6
3.1.2. Eisen-Molybdän-Oxide	6
3.2. Vanadiumoxid-Katalysatoren	11
3.3. Antimonoxide	16
3.4. Vanadium-Antimon-Oxide	16
4. Strategie und Vorgehen	19
5. Versuchsaufbau und -durchführung	21
5.1. TG/DTA-Versuchsstand	21
5.1.1. Aufbau des TG/DTA-Versuchsstandes	21
5.1.2. Temperaturprogrammierte Reduktionen mit Wasserstoff	25
5.1.3. Temperaturprogrammierte Reduktionen mit Methanol	26
5.1.4. Aufheizen unter Inertgas	26
5.2. Kinetikapparatur mit Rohrreaktor	27
5.2.1. Aufbau der Kinetikapparatur	27
5.2.2. Kalibrierung des Massenspektrometers	29
5.2.3. Temperaturprogrammierte Reaktionen (TPRkt)	32
5.2.4. Langzeitstabilitätsmessungen	33
5.2.5. Grundlagen der Auswertung	34
5.3. Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS)	36
5.3.1. Aufbau des DRIFT-Spektrometers	36
5.3.2. Versuchsablauf der Spektrenaufnahmen	39
5.3.3. Grundlagen der Auswertung	42
6. Katalysatorpräparation und Charakterisierung	45
6.1. Vanadium-Antimon-Oxid-Katalysatoren	45
6.1.1. Incipient-Wetness-Verfahren zur Herstellung von geträgerten V-Sb-Oxid-Katalysatoren	45
6.1.2. Herstellung von V-Sb-Oxid-Vollkatalysatoren	47
6.2. Eisen-Molybdän-Oxid-Katalysatoren	47
6.3. Charakterisierungsmethoden	49
6.3.1. REM-EDX	49
6.3.1. Stickstoff-Adsorption zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche	49
6.3.2. Röntgenbeugung	49
6.3.3. Raman	50
6.3.4. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	50
7. Ergebnisse und Diskussion	51
7.1. Trägerung von V-Sb-Oxiden	51

7.1.1.	Charakterisierung der ungeträgerten V-Sb-Oxide	51
7.1.2.	Temperaturprogrammierte Reduktionen mit Wasserstoff an ungeträgerten V-Sb-Oxid-Katalysatoren	53
7.1.3.	Temperaturprogrammierte Reaktionen der ODH von Methanol zu Formaldehyd an geträgerten und ungeträgerten V-Sb-Oxid-Katalysatoren	56
7.1.4.	Zusammenfassung	61
7.2.	Die Rolle des Vanadiums und Antimons in geträgerten V-Sb-Oxiden	62
7.2.1.	Charakterisierung der Katalysatoren mit unterschiedlichen Zusammensetzungen der V-Sb-Oxide	62
7.2.2.	Temperaturprogrammierte Reduktionen	65
7.2.3.	TP-Reaktionen	67
7.2.4.	Zusammenfassung	71
7.3.	Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Reaktion von Methanol zu Formaldehyd an geträgerten V-Sb-Oxiden	71
7.4.	Einfluss von Wasser auf die Reaktion von Methanol zu Formaldehyd an geträgerten V-Sb-Oxiden	73
7.4.1.	TP-Reaktionen mit Wasser im Feedgas	73
7.4.2.	Untersuchung des Wassereinflusses mittels DRIFT-Spektroskopie	75
7.4.3.	Zusammenfassung	78
7.5.	Vergleich von geträgerten V-Sb-Oxiden mit Fe-Mo-Oxiden	78
7.5.1.	Charakterisierung der hergestellten Fe-Mo-Oxide	79
7.5.2.	Vergleich der verschiedenen hergestellten Fe-Mo-Oxide mittels TP-Reaktionen	80
7.5.3.	Vergleich der Fe-Mo-Oxide mit den V-Sb-Oxiden	82
7.5.4.	Zusammenfassung	85
7.6.	Untersuchung der Langzeitstabilität	85
7.6.1.	Langzeitstabilität von Fe-Mo-Oxiden	86
7.6.2.	Langzeitstabilität von auf Kieselsäure geträgerten V-Sb-Oxiden	89
7.7.	Einfluss des Herstellungsprozesses des Trägers auf die katalytische Aktivität von V-Sb-Oxiden	94
7.7.1.	Charakterisierung der Katalysatoren	95
7.7.2.	TP-Reaktionen der Katalysatoren auf verschiedenen Kieselsäureträgern	97
7.7.3.	Langzeitstabilität von V-Sb-Oxiden geträgert auf verschiedenen Kieselsäuren	99
7.8.	Variation des Trägermaterials	101
7.8.1.	Charakterisierung der Katalysatoren	101
7.8.2.	Temperaturprogrammierte Reduktionen mit Wasserstoff an geträgerten V-Sb-Oxid-Katalysatoren	105
7.8.3.	Temperaturprogrammierte Reaktionen an geträgerten V-Sb-Oxid-Katalysatoren	106
7.9.	Vergleich von auf Titandioxid geträgerten Katalysatoren mit auf Siliciumdioxid geträgerten Katalysatoren	109
7.9.1.	Zusammenfassung – Vergleich geträgerter Vanadium-Antimon-Oxide auf Siliciumdioxid und Titandioxid	122
8.	Zusammenfassung und Ausblick	125
9.	Literaturverzeichnis	129

10. Anhang	137
10.1. Verwendete Chemikalien	137
10.2. Temperaturkalibrierung DRIFTS	138
10.3. Formaldehyd-Kalibrierung des Massenspektrometers	139
10.4. Umrechnungen der der Konzentration in Volumenanteile für In-situ-DRIFTS-Messungen mit Methanol und Formaldehyd	139
10.5. Zusammensetzung und Einwaagen der präparierten Vanadium-Antimon-Oxid-Katalysatoren auf verschiedenen Trägern	140
10.6. Zusammensetzung und Einwaagen der präparierten Eisen-Molybdän-Oxid-Katalysatoren	140
10.7. Einwaagen der präparierten Vanadium-Antimon-Oxid-Vollkatalysatoren	140
10.8. Röntgendiffraktogramme der auf Kieselsäure geträgerten Katalysatoren	141
10.9. Konzentrationsverläufe der temperaturprogrammierter Reaktionen mit Methanol	142
10.10. In-situ-DRIFTS-Messungen mit Methanol und Formaldehyd	153
10.11. TG/DTA-Messungen	156
10.12. REM-Aufnahmen der Trägermaterialien	158



1. Einleitung

„Ein Katalysator ist jeder Stoff, der, ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert.“

Um 1900 formulierte Ostwald diese Definition, die bis heute Gültigkeit behält [Ost1902]. Katalysatoren sind mittlerweile aus der chemischen Industrie nicht mehr wegzudenken. Überall treffen wir auf Produkte, die basierend auf katalytischen Prozessen hergestellt worden sind wie z. B. Medikamente und Baumaterialien. Auch während der Fahrt mit dem PKW, wird das Abgas über einen Dreiwegekatalysator gereinigt [Tho1997].

Der Einsatz von Katalysatoren in der chemischen Industrie ist aus ökonomischen und ökologischen Überlegungen sinnvoll. Mittlerweile sind bei 90 % aller chemischen Produktionsverfahren in mindestens einem Produktionsschritt Katalysatoren beteiligt [Tho1997]. Die Katalyse kann somit als Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie angesehen werden [Sch2006].

Die Selektivität eines Katalysators ist für die industrielle Anwendung maßgeblich. Des Weiteren spielt die Lebensdauer des Katalysators aus ökonomischer Sicht eine entscheidende Rolle. Diese Faktoren können durch verschiedene Einflüsse bedingt werden. So stellt bei heterogenen Katalysatoren die Präparation eine Herausforderung dar. Dies beginnt mit der Auswahl geeigneter Prekursor- und Trägermaterialien und geht weiter mit den Präparationsbedingungen wie beispielsweise Temperatur, Konzentration, pH-Wert und Reifezeit. Auch die Trocknungsmethode und der Kalzinierprozess können die Güte eines Katalysators beeinflussen.

Geträgerte Metalloxid-Katalysatoren finden in der heterogenen Katalyse ein breites industrielles Anwendungsgebiet. Sie werden in der Ölindustrie wie in der chemischen Industrie eingesetzt. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist der Umweltschutz. [Wac1996]

Geträgerte Vanadiumoxide werden beispielsweise für die Reaktion von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid verwendet [Sch2001, Hab1986, Hau1980, Koz1983]. Auch kommen Vanadium-Molybdän-Wolfram-Oxide für die Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure zum Einsatz [Kam2007].

Die katalytisch aktive Phase geträgerter Metalloxide besteht meist aus einem Übergangselement (z.B. Mo oder V), welches unter Reaktionsbedingungen seine Koordinationsumgebung und seine Oxidationsstufe wechseln bzw. adaptieren kann.

Die Zugabe eines Zweitmetalls oder die Zugabe von Promotoren kann das Selektivitäts- und Umsatzverhalten sowie die Stabilität beeinflussen. In der Selektivoxidation werden als Zweitmetall meist Elemente wie beispielsweise Bi, Sb, Sn, P, Te oder Fe, Co, Ni verwendet. Als Promotoren kommen Alkali- oder Erdalkalimetalle zur Anwendung. [Grz2000]

Die aktive Komponente wird mitunter auf einem hochoberflächigen Trägermaterial aufgebracht. Das Trägermaterial beeinflusst bei einer Reihe von Reaktionen, bei denen Metalloxid-Katalysatoren eingesetzt werden, das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten [Ert2008]. Bei geträgerten Katalysatoren kann das Trägermaterial als Ligand, der die Koordination und elektronischen Eigenschaften des Metallions und damit die Reaktivität kontrolliert, gesehen werden. [Ert2008]

Der Träger kann somit als Baustein des Katalysators betrachtet werden, der mitunter zentrale Funktionen im Zusammenhang mit den katalytisch aktiven Strukturelementen einnimmt. Somit ist die Erprobung unterschiedlicher Trägermaterialien für ein Katalysatorsystem von entsprechender Bedeutung.

2. Motivation

Die industrielle Herstellung von Formaldehyd aus Methanol basiert auf zwei unterschiedlichen industriellen Prozessen. Bei diesen kommen entweder Silberkatalysatoren oder Eisen-Molybdän-Oxide als Katalysatoren zum Einsatz. Industriell werden vor allem Anlagen nach dem Formox-Prozess mit Eisen-Molybdän-Oxiden betrieben [Coz2007]. Nachteilig hierbei ist der Austrag von Aktivmaterial durch die Sublimation von $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$, sodass nur eine bedingte Stabilität des Katalysatorsystems erreicht wird [Soa2008, Wal2009, Cha1973, And2006]. Dieser Austrag schlägt sich als Mo-Oxid nieder und führt zusätzlich zu einem Anstieg des Druckverlusts [Wal2009, And2006, Bur1980].

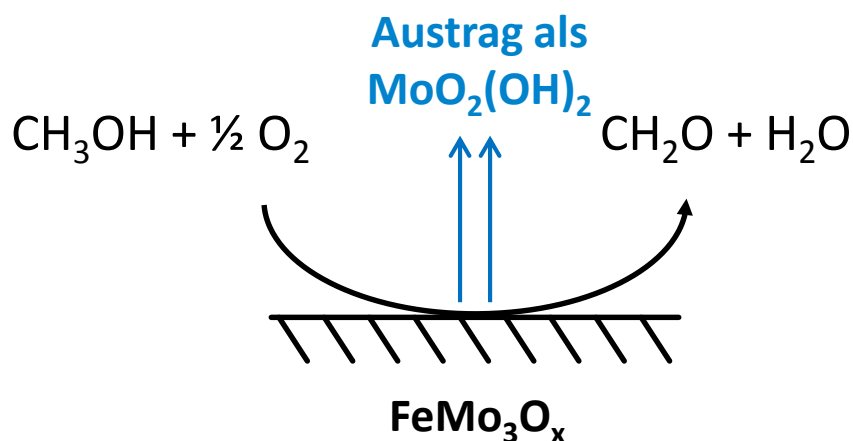


Abbildung 2-1: Schematische Zeichnung der Reaktion von Methanol zu Formaldehyd an Fe-Mo-Oxiden, die zum Austrag an MoO_3 führt.

Aus ökonomischer Sicht ist es sinnvoll andere Katalysatorsysteme für diese Reaktion zu erproben, um höhere Standzeiten erreichen zu können. Diese Katalysatorsysteme sollten möglichst kein Mo-Oxid enthalten und sowohl ähnlich aktiv als auch selektiv für die Reaktion von Methanol zu Formaldehyd sein.

Aus diesem Grund ist das Ziel der vorliegenden Arbeit einen langzeitstabilen Katalysator ohne Molybdänoxid für die Selektivoxidation von Methanol zu Formaldehyd zu finden.

In der Selektivoxidation werden neben Mo-Oxiden auch häufig V-Oxide als Katalysatoren verwendet. Zhang et. al konnten nachweisen, dass Methanol auch selektiv zu Formaldehyd mittels auf SiO_2 geträgerten Vanadium-Antimon-Oxiden oxidiert werden kann [Zha2008].

Vanadium-Antimon-Oxide stellen somit ein vielversprechendes Katalysatorsystem für die Partialoxidation von Methanol zu Formaldehyd dar. Vanadium-Antimon-Oxide können

ungeträgert oder geträgert verwendet werden. Die Wechselwirkung dieses Mischoxidsystems mit unterschiedlichen Trägermaterialien ist jedoch nur teilweise verstanden. Systematische Studien zum Einfluss des verwendeten Trägermaterials auf Selektivität und Umsatz für die Partialoxidation von Methanol wurden bisher noch nicht veröffentlicht. Daher soll auch der Einfluss des Trägermaterials in der vorliegenden Arbeit für dieses System näher untersucht werden.

3. Stand des Wissens

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der heterogen katalysierten Gasphasenreaktion von Methanol zu Formaldehyd. Formaldehyd stellt einen wichtigen Rohstoff der chemischen Industrie dar. Als C1-Baustein findet er vielseitige Anwendung wie beispielsweise bei der Herstellung von hochmolekularen Thermoplasten wie POM (Polyoxymethylen), zur Resinherstellung mit Harnstoff, Phenol und Melamin sowie für die Kreuzaldolkondensation zu Polyalkoholen wie Pentaerythritol [Wal1964, Ert2008, Cha1985]. Andere wichtige Produkte finden Anwendung in der Farben-, Düngemittel-, Textilien- und Papierindustrie sowie der Landwirtschaft [Des2005]. Daher sind die Bildung von Formaldehyd und die für diese Reaktion selektiven und aktiven Katalysatorsysteme ein wichtiger Forschungsgegenstand [Soa2004].

Ziele dieser Forschung sind beispielsweise die Herstellung von Formaldehyd aus Methan und die Erforschung neuer Katalysatorsysteme für die oxidative Dehydrierung von Methanol [Mat2006, Are2002, Luc2000]. Industriell kommen fast ausschließlich zwei verschiedene Prozesse zur Herstellung von Formaldehyd zur Anwendung. Die katalytische Umsetzung erfolgt entweder unter Verwendung von Silber oder von Eisen-Molybdän-Oxiden [Fie2005]. Eine untergeordnete Rolle spielt die Umsetzung von Propan, Butan, Ethylen, Butylen oder Dimethylether zu Formaldehyd. Prozesse zur partiellen Hydrierung von Kohlenstoffmonoxid und die Oxidation von Methan sind momentan nicht konkurrenzfähig hinsichtlich der Ausbeute [Ber2000, Rud2006, For2003, Par1993, Her1997].

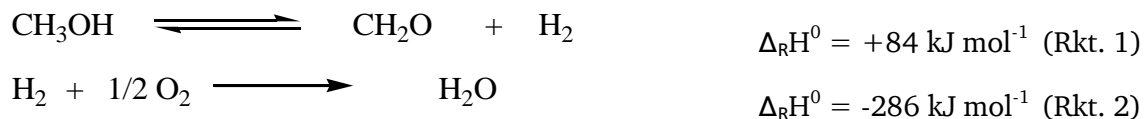
In diesem Kapitel soll zunächst auf die industriellen Herstellungsverfahren und ihre Vor- und Nachteile eingegangen werden. Anschließend werden Vanadium-Antimon-Oxid-Katalysatorsysteme betrachtet. Diese stellen ein vielversprechendes System für die oxidative Dehydratisierung von Methanol dar und werden als Katalysator in der vorliegenden Arbeit eingesetzt.

3.1. Industrielle Umsetzung von Methanol zu Formaldehyd

Prinzipiell erfolgt die Herstellung von Formaldehyd aus Methanol über zwei unterschiedliche industrielle Verfahren. Als Katalysatoren werden einerseits Silberkontakten oder andererseits Eisen-Molybdän-Oxiden eingesetzt. Beide Verfahren weisen Vor- und Nachteile auf. Diese und die Verfahren sollen im Folgenden kurz zusammengefasst werden. Dabei wird vor allem das Eisen-Molybdän-Oxid-System genauer betrachtet, da weltweit mehr als 70 % der Anlagen nach dem Formoxverfahren betrieben werden [Coz2007].

3.1.1. Silberkatalystoren

Beim silberkatalysierten Prozess wird Methanol durch die Oxidation und Dehydrierung zu Formaldehyd umgesetzt (vgl Rkt. 1 und 2):



Der Gesamtprozess ist exotherm und findet bei einer Reaktionstemperatur im Bereich von 560-720 °C bei Atmosphärendruck statt. Die genaue Reaktionstemperatur ist von der Feedzusammensetzung abhängig. Die Reaktion wird mit einem Überschuss an Methanol betrieben, sodass die Zusammensetzung oberhalb der Explosionsgrenze liegt [Ert2008, Cha1973]. Als Katalysatoren kommen beispielsweise Silbernetze oder Silberkristalle zur Anwendung [Fie2005]. Wichtige Nebenprodukte sind unter anderem Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, Ameisensäure, Methan und Ameisensäuremethylester (MF).

Auf die Reaktion hat auch die Zugabe von Wasser einen Einfluss. Diese steigert den Umsatz und verringert Kohlenstoffablagerungen [Cha1973]. Außerdem verzögert der Wasserdampf die Desaktivierung des Katalysators, die durch das Sintern des Katalysators hervorgerufen wird [Arp2003]. Der Katalysator hat eine Lebensdauer von 6-8 Monaten und kann anschließend elektrolytisch regeneriert werden [Cha1973, Arp2003].

Der Umsatz an Methanol liegt im Bereich von 65-75 % (pro Durchlauf), sodass nicht umgesetztes Methanol zurückgeführt wird. Je nach Betriebsbedingungen kann die Prozessausbeute einen Wert von 89 % überschreiten [Soa2004].

Der Silberprozess ist generell flexibler und leichter zu betreiben als der Formox-Prozess. Jedoch ist Silber anfälliger gegenüber Verunreinigungen, wie beispielsweise Eisen, Halogenen und Schwefel [Arp2003]. Außerdem sind die Investitions- und Betriebskosten höher [Cha1973]. Die Wahl zwischen beiden Verfahren ist abhängig von ökonomischen Aspekten, der weiteren Verwendung des hergestellten Formaldehyds und der Größe der Anlage [Soa2004].

3.1.2. Eisen-Molybdän-Oxide

Ein weiteres Verfahren wird unter Einsatz von Eisen-Molybdän-Oxid-Katalysatoren in einem Temperaturbereich von 270-400 °C bei Atmosphärendruck betrieben (Formox-Prozess). Hierbei wird die Reaktion mit einem Überschuss an Luft durchgeführt und findet somit nahe

der unteren Explosionsgrenze statt [Cha1973]. Die erzielte Ausbeute kann bis zu 95 % bei einem Umsatz von 98-99 % betragen.

Da dieser Prozess bei mehr als 70 % aller Anlagen betrieben wird, soll im Nachfolgenden genauer auf verschiedene Aspekte, wie beispielsweise die aktive Spezies und den vorgeschlagenen Mechanismus, eingegangen werden.

Aktive Spezies

Es gibt zwei stöchiometrische Eisen-Molybdän-Oxide: $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ und FeMoO_4 . Eisen liegt mit einer Oxidationszahl von +2 im FeMoO_4 und +3 im $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ vor. Allerdings ist nur $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ in der Lage die Reaktion selektiv zu Formaldehyd zu katalysieren. FeMoO_4 wird während des Redoxprozesses gebildet und in Katalysatoren, die Reaktionsbedingungen ausgesetzt waren, gefunden. [Soa2004]

Die Kristallstruktur von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ besteht aus isolierten MoO_4 -Tetraedern und FeO_6 -Oktaedern, die eckenverknüpft vorliegen. Jedes Sauerstoffatom verknüpft dabei ein FeO_6 -Oktaeder mit einem MoO_4 -Tetraeder. Dies führt zu einer eher offenen Struktur [Che1979, Rap1980]. Einige Autoren schlagen $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ als aktive Phase vor, während andere das Mischoxid ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$) bei Anwesenheit eines MoO_3 -Überschusses als diese sehen [Car1976]. Industriell wird ein Katalysator eingesetzt, der ein molares Verhältnis der Komponente Molybdän zu Eisen von 2,3 bis 5 aufweist. Stöchiometrisches Eisen-Molybdän-Oxid ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$) weist hingegen ein molares Verhältnis von 1,5 auf. [Soa2004]

Ein geringer Anteil an anderen Elementen kann eine positive Wirkung auf die katalytischen Eigenschaften hervorrufen. Industrielle Katalysatoren beinhalten Promotoren wie: V_2O_5 , CuO , Cr_2O_3 , CoO und P_2O_5 [Cha1973, Reu2009, Soa2004].

Mechanismus

Der Reaktion von Methanol zu Formaldehyd liegt ein Redoxmechanismus zugrunde. Die Reduktion durch Methanol findet ab einer Temperatur von 230 °C statt, wohingegen die Reoxidation bei Temperaturen über 270 °C beginnt [Car1976]. Für die Reaktion wird ein Mars-van-Krevelen-Mechanismus in der Literatur vorgeschlagen [Laf1994, Soa2004, Ert2008]. Dabei wird der Sauerstoff zur Oxidation von Methanol zu Formaldehyd vom Katalysator bereitgestellt. Dies ist in Abbildung 3-1 schematisch dargestellt.

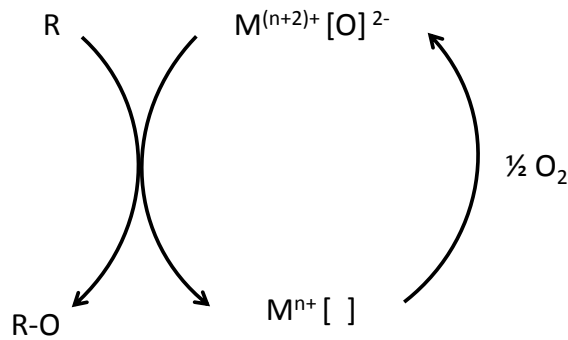


Abbildung 3-1: Mars-van-Krevelen-Mechanismus [Mar1954].

Bei der Verwendung von Eisen-Molybdän-Oxid-Katalysatoren können verschiedene Nebenprodukte abhängig vom verwendeten Katalysator, der Reaktionstemperatur, dem Umsatz und den Partialdrücken der Reaktanden entstehen [Tat1997]. Die Nebenreaktionen laufen zum Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Dimethylether, Methylformiat und Dimethoxymethan ab. Ameisensäure wird kaum gebildet.

Prinzipiell kann die Einteilung der Reaktionen, in Reaktionen die Sauerstoff benötigen und eine Reaktion, die ohne auskommt, erfolgen (vgl. Abbildung 3-2) [Tat1997]. Die Reaktion, die ohne Sauerstoff auskommt, führt zu Dimethylether. Damit kann die Selektivität zu Dimethylether als Beschreibung der reinen Dehydratisierungsfähigkeit der Katalysatoren dienen. Diese ist generell mit dem sauren Charakter des Katalysators gekoppelt. [Tat1997] Methanol kann mittels Sauerstoff zunächst zum Formaldehyd oxidiert werden. Reagiert dieser mit Methanol, wird Dimethoxymethan gebildet. Allerdings kann mittels weiterem Sauerstoff auch eine Reaktion zur Ameisensäure erfolgen. Diese kann entweder zu CO und Wasser zersetzt werden oder mittels Methanol zu Methylformiat reagieren. Des Weiteren ist eine Oxidation zu CO₂ und Wasser möglich (vgl. Abbildung 3-2).

Wasser inhibiert die Reaktion [Tat1997, Reu2009, Des2005, Mac1982, Laf1994], vermutlich durch eine konkurrierende Adsorption [Mac1982].

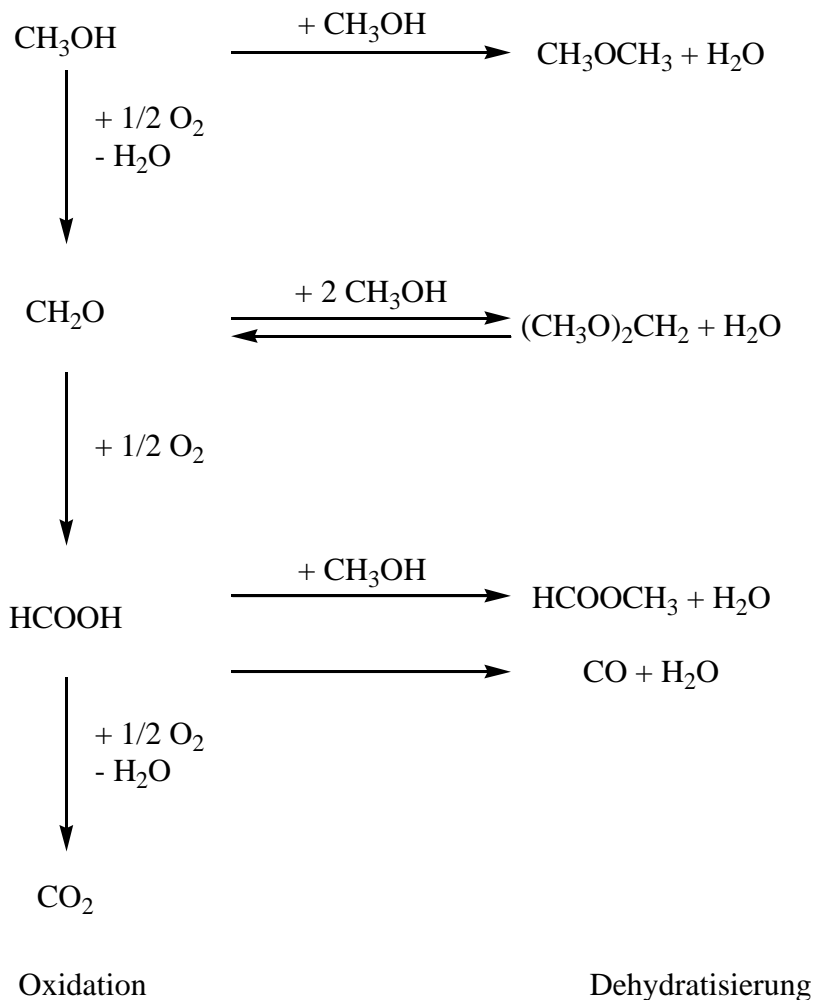


Abbildung 3-2: : Reaktionsschema der Oxidation und Dehydratisierung von Methanol [Tat1997].

Die Reaktion von Methanol mit Sauerstoff und die dazu benötigten sauren bzw. basischen Zentren des Katalysators und deren Einfluss auf die Selektivität werden im Folgenden diskutiert.

Zunächst erfolgt die dissoziative Adsorption von Methanol an den Katalysator. Die nachfolgenden Schritte sind abhängig von der Säurestärke der Aktivkomponente und deren Umgebung. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Formaldehydbildung ist das Brechen der C-H-Bindung der adsorbierten Methoxygruppe. Hierbei ist die Fähigkeit die C-H-Bindung zu brechen begründet durch den basischen und nukleophilen Charakter der Sauerstoffspezies in der Nachbarschaft des adsorbierten Methanols.

Die Desorption der Produkte wird durch eine schwache Bindung begünstigt, welche bei starken Säurezentren vorliegt. Demnach benötigt die Reaktion zu Formaldehyd sowohl acide als auch basische Zentren, um die H-Abstraktion zu ermöglichen und eine zu starke Adsorption des Formaldehyds zu verhindern. [Tat1997, Soa2004, Mac1982].

Eine Reaktion des Formaldehyds zu Dioxymethylen-Spezies und Methylal kann erfolgen, sobald Formaldehyd zu stark am Katalysator adsorbiert. Wenn sowohl die Säure- als auch Basezentren zu stark sind, können die Dioxymethylen-Spezies zu Ameisensäure oxidieren und weiter zu CO oder CO₂ reagieren. Sehr starke Säurezentren und sehr schwache basische Zentren führen zur Bildung von Dimethylether (vgl. Abbildung 3-3). Bei höherer Temperatur werden die Folgereaktionen bevorzugt, was zu einer fast ausschließlichen Nebenproduktbildung von Kohlenstoffoxiden führt. Diese sind thermodynamisch begünstigt. [Tat1997]

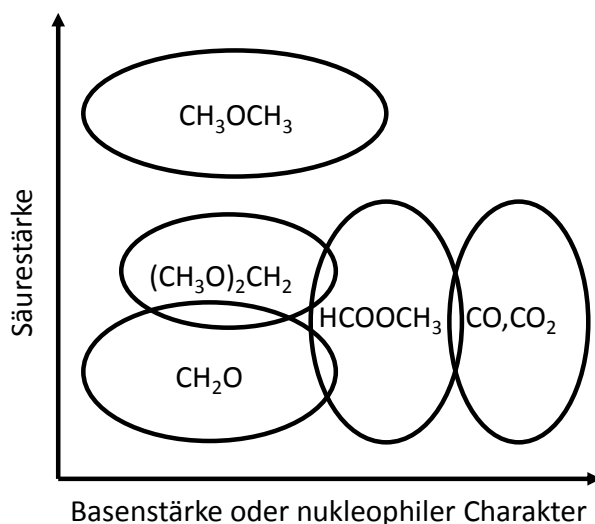


Abbildung 3-3: Schematischer Zusammenhang der gebildeten Reaktionsprodukte in Abhängigkeit der Säurestärke der Aktivkomponente und deren Umgebung bzw. der Basenstärke oder der nukleophilen Charakter der Sauerstoffspezies in der Nachbarschaft des adsorbierten Methanols [Tat1997].

Somit ist die Wahl eines geeigneten Katalysators entscheidend für die Selektivität zu Formaldehyd. Sowohl saure als auch basische Gruppen müssen auf der Oberfläche des Katalysators vorhanden sein.

Der Eisen-Molybdän-Oxid-Katalysator hat sich als Katalysator für die partielle Oxidation von Methanol zu Formaldehyd bewährt. Dieser erfüllt die oben genannten Anforderungen an die Säure- und Basenstärke.

Katalysatordeaktivierung

Nicht nur die Selektivität und Aktivität des katalytischen Systems sind für einen industriellen Einsatz entscheidend, sondern auch die Frage ob der Katalysator zur Deaktivierung neigt. Die durchschnittliche Lebensdauer industriell eingesetzter Eisen-Molybdän-Oxid-Katalysatoren beträgt ungefähr 12-24 Monate [Soa2008, Wal2009, Cha1973, And2006]. Die Aktivität und Selektivität sinkt und ein Ansteigen des Druckverlusts findet während der Alterung statt [Wal2009, And2006, Bur1980].

Laut Aruano et al. geschieht dies aufgrund der Segregation in zwei Phasen: MoO_3 und $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Die anschließende Sublimation führt zu einem Verlust an Aktivkomponente. [Aru1975] Diese wird durch die Interaktion von Methanol mit MoO_3 oder durch Temperaturspitzen verursacht [And2006]. Durch den Austrag kommt es zu einem ansteigenden Druckverlust durch abgelagertes MoO_3 und einen Verlust an mechanischer Stabilität [Soa2004]. Der Einfluss von Wasser auf die Austragung von MoO_3 wird kontrovers diskutiert [And2006, Soa2004].

Aufgrund des Austrags an Mo-Oxid werden industrielle Katalysatoren mit einem Mo-Überschuss hergestellt (Mo/Fe-Verhältnis von 3 oder größer). Dies führt zu einer Verlängerung der Lebensdauer des Katalysators [Aru1975, Pop1976].

3.2. Vanadiumoxid-Katalysatoren

Im Folgenden sollen zunächst Vanadiumoxid- und Antimonoxid-Katalysatoren vorgestellt werden, bevor auf das für die Partialoxidation von Methanol zu Formaldehyd vielversprechende Vanadium-Antimon-Oxid-System eingegangen wird.

Vanadium wird neben metallurgischen Anwendungen hauptsächlich in der Katalyse eingesetzt. Hierzu werden etwa 5 % der jährlichen Fördermenge verwendet [Wec2003]. Die Hauptanwendung als Katalysator liegt in der Herstellung bedeutender Chemikalien (beispielsweise Phthalsäureanhydrid) oder in der Reduzierung von Umweltbelastungen (z.B. Stickoxide aus Rauchgasen von Kraftwerken) [Wec2003]. Weitere bedeutende Reaktionen sind beispielsweise die Umsetzung von SO_2 zu SO_3 für die Schwefelsäureherstellung oder von Benzen zu Maleinsäureanhydrid [Wec2003].

Vanadiumoxide können als Vollkatalysatoren oder als geträgerte Katalysatoren zum Einsatz kommen. Dabei zeigen geträgerte Vanadiumoxide chemische und elektronische Eigenschaften, die sich von den Eigenschaften der ungeträgerten Vanadumpentoxids unterscheiden.

Für viele Anwendungen kommen geträgerte Katalysatoren zum Einsatz. Diese bestehen aus Vanadiumoxidphasen, die auf der Oberfläche des Trägers abgeschieden wurden. Als Trägermaterialien werden beispielsweise SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 und ZrO_2 verwendet. [Wec2003] Zunächst wurde das Trägermaterial genutzt, um die mechanische Stabilität zu erhöhen und die aktive Komponente auf ein Material mit hoher Oberfläche aufzubringen. Später zeigte sich das Aktivität und Selektivität signifikant durch das Trägermaterial beeinflusst werden. Dieser Einfluss wird auch als Metalloxid-Träger-Effekt bezeichnet. [Ert2008]

Auf geträgerten Vanadiumoxiden können unterschiedliche Vanadiumspezies vorliegen. Je nach Oberflächenbedeckung werden bei geringer Beladung zunächst isolierte V-Spezies, mit steigendem Vanadiumgehalt dimere und polymere V-Spezies und schließlich kristallines V_2O_5 gebildet (vgl. Abbildung 3-4) [Wec2003, Wac2005].

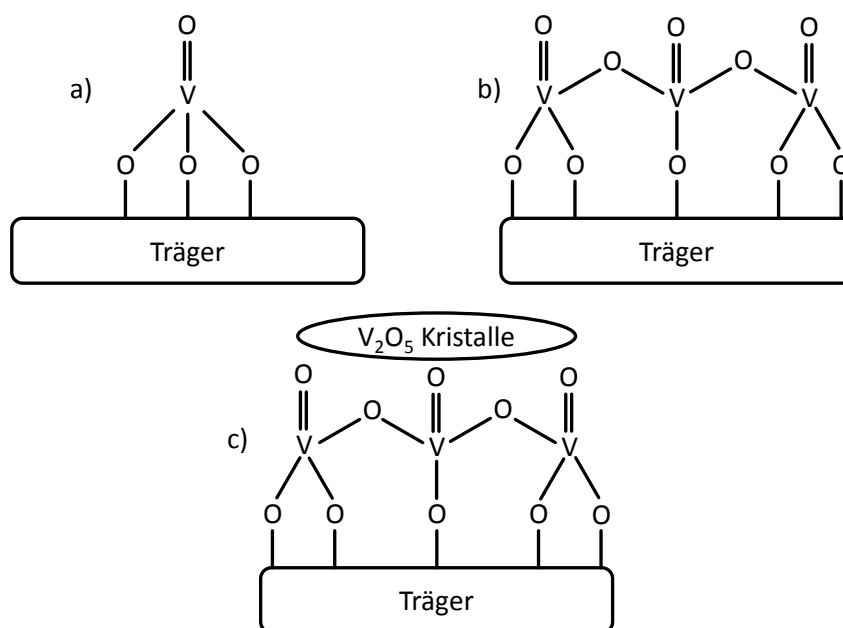


Abbildung 3-4: Vanadiumspezies auf Trägermaterial, a) isolierte Spezies, b) oligomere bzw. polymere Oberflächenspezies und c) kristallines V_2O_5 über Monolayerbedeckung [Wac2005, Wec2003].

Zunächst entstehen isolierte Oberflächen VO_4 -Spezies. Dabei werden während der Kalzination der Precursorverbindung unter Luft auf dem Träger und dem Vanadiumoxid adsorbierte Wassermoleküle entfernt und die Vanadiumoxide oxidiert. Diese weisen nun eine Oxidationsstufe von +5 auf. Die so erzeugten dehydratisierten Vanadiumoxide reagieren direkt über eine Veresterung mit den Hydroxylgruppen des Trägermaterials. Der Verbrauch an Hydroxylgruppen kann mittels IR-Spektroskopie verfolgt werden. Dies wurde am Beispiel von Vanadiumoxid geträgert auf Silica anschaulich gezeigt. Die Bande der terminalen, isolierten Silanolgruppen bei 3745 cm^{-1} nimmt mit steigendem Vanadiumgehalt des Katalysators ab. [Wec2003, Liu2006, Liu2003, Gao2002]

Bei höheren Oberflächenbedeckungen kommt es zur Ausbildung polymerer Spezies und V_2O_5 . Die entstandenen Vanadiumoxide lassen sich mittels Ramanspektroskopie durch ihre charakteristischen Banden unterscheiden [Rou2008, Chl2011, Jeh1996, Lee2008, Sol2006, Olt1999, Roo1980, Zho2001].

Neuere Untersuchungen stellen diesen Ansatz von Wachs et al. jedoch in Frage. Hier wurde Vanadiumoxide geträgert auf SiO_2 mit geringen Oberflächenbeladungen von $0,00001\text{--}0,7\text{ V pro nm}^2$ unter hydratisierten und dehydratisierten Bedingungen untersucht. Dabei wurde eine Oligomerisierung von hochdispersen Vanadiumoxiden auf SiO_2 gefunden. [Nit2015]

Als aktives Zentrum des geträgerten Vanadiumoxids kommen prinzipiell drei Funktionalitäten in Frage: die V=O-Spezies, die V-O-V-Spezies und die V-O-Träger-Spezies. Die V=O-Bindung ist sehr stabil. Durch Isotopenaustauschexperimente konnte gezeigt werden, dass die Austauschzeit 20 Mal länger ist als die eigentliche Reaktionszeit. Auch ist die TOF (Turnover frequency) unabhängig von der Anzahl der V=O-Bindungen im Katalysator. Dies konnte sowohl für die Methanoxidation als auch für die Butanoxidation gezeigt werden [Bañ2000, Wac1997]. Weiterhin ist die TOF unabhängig vom Oberflächenbedeckungsgrad. Dies zeigt, dass die V-O-V-Spezies ebenfalls nicht in relevanten geschwindigkeitsbestimmenden Schritten beteiligt sein kann [Wac2005]. Dies impliziert, dass V-O-Träger-Bindungen die katalytisch aktive Spezies sind. Es konnte gezeigt werden, dass die Aktivität über die Wahl des Trägermaterials beeinflusst werden kann [Wac1997, Gao2002].

Der Einfluss des Trägermaterials, vor allem bei geträgerten Vanadiumoxiden, wird ausführlich von Dinse et. al diskutiert [Din2008]. Die Reaktivität gegenüber Methanol der geträgerten Vanadiumoxid-Katalysatoren nimmt in folgender Reihenfolge ab: $\text{ZrO}_2 \sim \text{TiO}_2 > \text{Nb}_2\text{O}_5 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2 > \text{SiO}_2$ [Bañ2000, Gao2002, Bur2001]. Das Auftreten dieser Trends wird auf unterschiedliche Elektronegativitäten der Trägerkationen zurückgeführt [Gao2002]. Höhere TOFs werden bei geringeren Elektronegativitäten des Trägerkations erreicht. Die geringere Elektronegativität resultiert in einer höheren Elektronendichte an der V-O-Träger-Bindung. Wachs et. al konnte eine Korrelation der Sanderson-Elektronegativität mit der TOF zeigen. [Wac2005]

Die Selektivität wird durch das Redoxpotential und die sauren bzw. basischen Gruppen auf der Katalysatoroberfläche beeinflusst und ist in Tabelle 3-1 verdeutlicht.

Tabelle 3-1: Trägermaterialien und der Einfluss auf die Reaktion von Methanol zu Formaldehyd.

Trägermaterial	Reaktion von MeOH
CeO ₂	Starkes Redoxpotential, vermehrte Überoxidation, Bildung von MF [Bur2001]
TiO ₂	Saure Gruppen, Entstehung von DME [Gao2002], Bildung von MF [Bur2001]
Al ₂ O ₃	Saure Gruppen, Entstehung von DME [Gao2002]
SiO ₂	Bildung von Formaldehyd [For2003, Sun1992]

Das Trägermaterial kann auch Phasen mit der Aktivkomponente ausbilden. Dies geschieht mit Magnesiumoxid und Zirkoniumoxid (vgl. Tabelle 3-2) [Are1999, Inu1997, Bla1997]. Für die Wahl eines geeigneten Trägermaterials müssen beide Aspekte berücksichtigt werden.

Tabelle 3-2: Trägermaterialien und die durch Präparation entstehenden Phasen mit Vanadium-Spezies.

Trägermaterial	Durch Präparation entstehende Phasen
MgO	Mg ₃ V ₂ O ₈ - und Mg ₂ V ₂ O ₇ -Phasen [Are1999, Inu1997]
ZrO ₂	Zr ₂ V ₂ O ₇ -Phasen [Bla1997]

Verunreinigungen

Unterschiede in der Aktivität von geträgerten Vanadiumoxiden können auch durch Verunreinigungen verursacht werden [Tat1997]. Phosphor, Kalium, Calcium und Natrium tendieren dazu mit den sauren Vanadiumoberflächen-Spezies zu komplexieren [Wac1997]. Diese Verunreinigungen können entweder durch die Präparation des Katalysators oder durch die Herstellung des Trägermaterials eingebracht werden. Im Trägermaterial enthaltene Verunreinigungen sind daher für die Beurteilung verschiedener Trägermaterialien ein nicht zu vernachlässigender Aspekt.

Wasser-Einfluss

Der Einfluss von Wasser auf geträgerte Vanadiumoxide wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Zu diesem Thema wurden verschiedene Arbeiten veröffentlicht. Hierzu wurde der Einfluss auf geträgerte Vanadium-Oxid-Katalysatoren untersucht. Der Umfang, in dem Wasser die Struktur des dispersen Vanadiums beeinflusst, hängt jedoch nicht nur vom Trägermaterial sondern auch von der Temperatur ab [Olt1999].

Verschiedene Autoren fanden keinen Einfluss von Wasser auf die Aktivität von auf SiO₂ geträgerten Vanadiumoxiden [Wac1997, Coz2007, Jeh1996]. Lim et al. fand hingegen für auf MCM-41 geträgertes Vanadiumoxid eine geringere Aktivität in Anwesenheit von Wasser für die Partialoxidation von Methanol [Lim1999]. Auch wurde ein negativer Einfluss von Wasser auf die Aktivität für Katalysatoren geträgert auf Al₂O₃, TiO₂ und CeO₂ gefunden [Jeh1996]. Durch die Vielzahl der gewählten Versuchsbedingungen ist es schwierig die einzelnen Versuche miteinander zu vergleichen und auf andere Katalysatorsysteme zu schließen. Aus diesem Grund sollte der Einfluss von Wasser für ein Katalysatorsystem bei den gewählten Bedingungen in jeden Fall untersucht werden.

Mechanismus

Im Nachfolgenden soll der vorgeschlagene Mechanismus der Reaktion von Methanol zu Formaldehyd und Nebenkomponenten diskutiert werden.

Zunächst adsorbiert Methanol an der Vanadiumspezies und liegt dabei als Methoxyspezies vor. Anschließend erfolgt die Wasserstoffabstraktion der Methoxygruppe. Dieser Schritt ist geschwindigkeitsbestimmend. Die Reoxidation des Katalysators erfolgt mit Gasphasensauerstoff (vgl. Abbildung 3-1) [Bus1987, Wec2003, Döb2005].

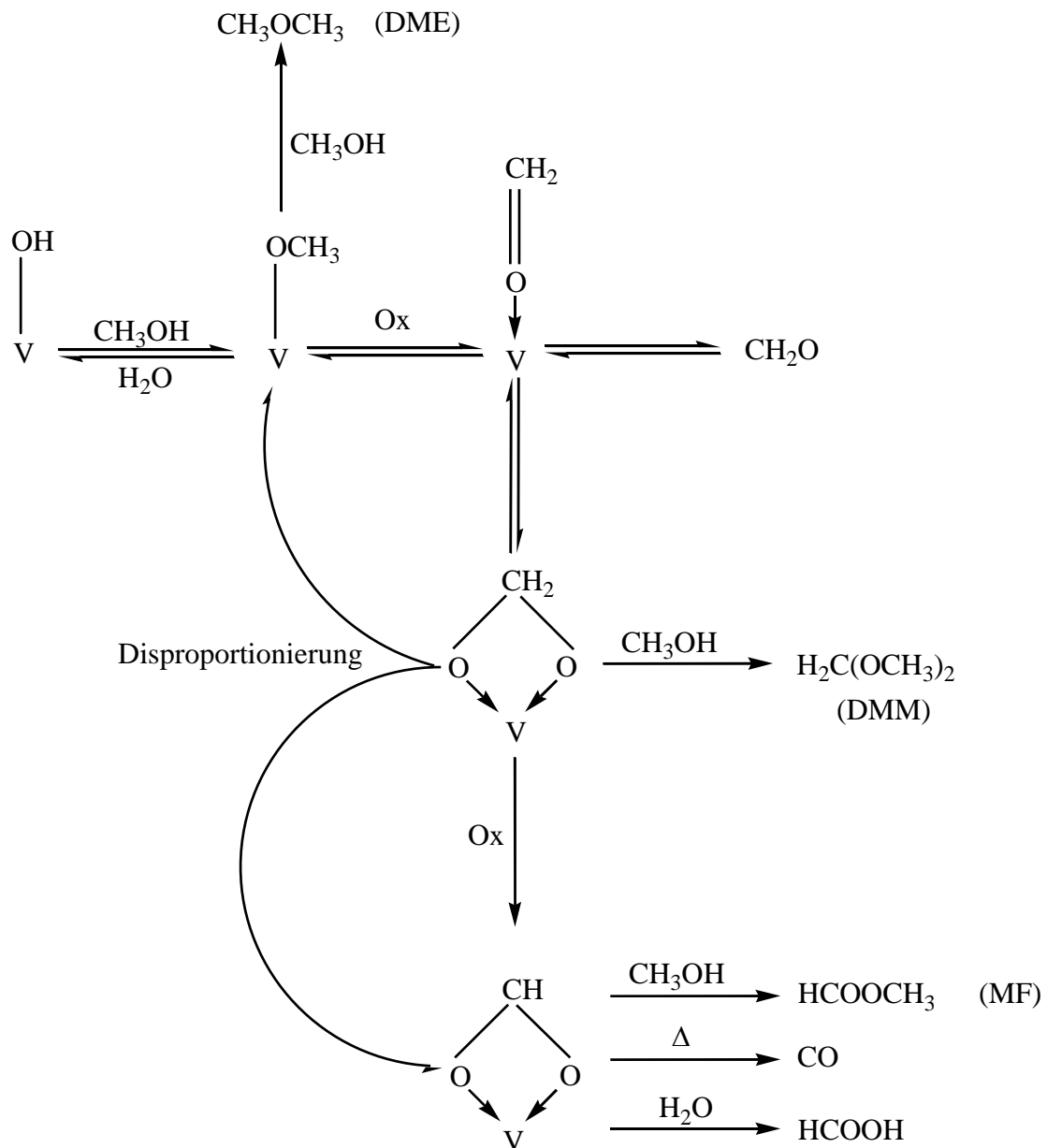


Abbildung 3-5: Reaktionsschema der Methanoloxidation über Vanadiumoxid-Katalysatoren [Dav2003].

Die Reaktion läuft nach dem Mars-van-Krevelen Mechanismus ab [Wac2005, Ert2008, Bha1967, Bur1999]. Die entstehenden Nebenprodukte sind abhängig von der Acidität bzw. Basizität der aktiven Komponente. Dieser Zusammenhang wurde bereits in Kapitel 3.1.2 erläutert.

Es wird von einer Adsorption des Methanols an einer V-OH-Bindung ausgegangen. Die Bildung von DME erfolgt durch Reaktion mit weiterem Methanol. Durch H-Abstraktion entsteht Formaldehyd aus der Methoxygruppe. Die Zwischenstufe kann allerdings auch weiter reagieren. Dabei bildet sich je nach Oxidationsgrad und den verwendeten Bedingungen MF, DMM, Ameisensäure oder CO. Das vorgeschlagene Reaktionsschema basiert auf IR-Messungen adsorbierter Spezies an geträgerten Vanadiumoxid-Katalysatoren. [Bus1987, Dav2003]

3.3. Antimonoxide

Prinzipiell kann Antimonoxid als Diantimontrioxid Sb_2O_3 , Diantimonpentoxid Sb_2O_5 und Diantimontetraoxid Sb_2O_4 vorliegen [Hol2007]. Durch die Kalzination von Sb_2O_3 wird Sb_2O_4 erhalten [Gol1989]. Im α - Sb_2O_4 liegen Sb^{5+} -Ionen in einer verzerrten Oktaeder-Koordination mit sechs stark gebundenen Sauerstoff-Ionen und Sb^{3+} -Ionen in einer verzerrten Pseudotrigonal-bipyramidalen Koordination mit fünf stark gebundenen Sauerstoff-Ionen und einem schwach gebundenen Sauerstoff-Ion vor [Wen1992].

Antimonoxide werden in der Selektivoxidation oftmals als Mischoxide, wie beispielsweise Fe-Sb-Oxid, Sn-Sb-Oxid, Re-Sb-Oxid, Mo-Sb-Oxid oder V-Sb-Oxide, verwendet [Zha2006b, Mat2003]. Daher ist sehr wenig über die katalytischen Eigenschaften von reinen Antimonvollkatalysatoren oder geträgerten Antimon-Oxid-Katalysatoren bekannt [Zha2006b].

Mittels der Chemisorption von Methanol und einer Analyse der bei der Partialoxidation entstandenen Produkte wurde unter anderem Sb_2O_3 untersucht. Dieses katalysiert die Reaktion ausschließlich zu Redoxprodukten. Die turnover frequency (TOF) ist definiert als die Anzahl n der stattfindenden Reaktionen pro Zeit und pro katalytisch aktivem Zentrum [Tho1997]. Diese liegt für Sb_2O_3 bei $0,01 \text{ s}^{-1}$ und somit zwei Zehnerpotenzen geringer als die für Vanadiumpentoxid mit $2,2 \text{ s}^{-1}$ für die Reaktion von Methanol bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ [Bad2000]. Im Gegensatz dazu ist Sb_2O_4 inaktiv [Gue2008].

Die Selektivoxidation von Ethanol zu Acetaldehyd kann mittels geträgerter Sb-Oxide katalysiert werden [Mat2003]. Antimonoxide liegen dispers auf Siliciumdioxid vor und können aus SbCl_3 oder SbCl_5 und anschließender Kalzination hergestellt werden. Je nach Präparationstechnik und den jeweiligen Ausgangsmaterialien kann Antimonoxid einen Oxidationszustand von +3 und/oder +5 aufweisen [Zha2006b]. Diese können auch für die Reaktion Methan zu Formaldehyd eingesetzt werden [Mat2006].

3.4. Vanadium-Antimon-Oxide

Vanadium-Antimon-Oxide werden industriell für die Selektivoxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid eingesetzt. Außerdem sind diese aktiv und selektiv für die Partialoxidationen von H_2S zu Schwefel und von Isobuten zu Methacrolein [Gue2008].

Vanadium-Antimon-Oxide bilden verschiedene Phasen aus. Bei VSbO_x -Katalysatoren geträgert auf MCM-41, bei denen die Imprägnierung mittels Incipient-wetness-Verfahren erfolgte, konnten die Phasenzusammensetzungen mit Hilfe von XRD-Messungen charakterisiert werden. Dabei wurden die Reflexe der Kristallphasen $\text{Sb}_{0,95}\text{V}_{0,95}\text{O}_4$ nachgewiesen [Gol2010]. Zusätzlich können Sb_2O_3 -, α - Sb_2O_4 - oder V_2O_5 -Phasen vorhanden sein [Gue2008, Gra1999,

Lan2010]. Dies hängt von der Präparation des Katalysators und dem molaren Verhältnis von Vanadium zu Antimon ab [Lan2010]. In der nichtstöchiometrischen $\sim\text{VSbO}_4$ -Rutil-Phase liegen zwei Redoxpaare $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ und $\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^{5+}$ vor [Cen1995, Lar2003, Lan2010]. Zur Entstehung dieser Phase wird sowohl ein reduzierender Stoff als auch Sauerstoff benötigt, sodass ein Einfahren des Katalysators nötig ist [Cen1995].

Mittels Methanol-TPSR wurden die einzelnen Phasen auf ihr Reaktionsverhalten untersucht (vgl. Tabelle 3-3). Methanol wurde dabei auf dem Katalysatoren chemisorbiert (bei 100 °C) und die Produkte anschließend temperaturprogrammiert desorbiert. Diese wurden mittels QMS analysiert. [Gue2008, Bad2000]

Tabelle 3-3: Hauptprodukte der TPSR von Methanol an verschiedenen Oxiden.

Metalloxide	TPSR von Methanol Hauptprodukte
$\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$	Keine Reaktion von MeOH, inaktiv
Sb_2O_3	Produkte wie DME; Formaldehyd, MF, jedoch nicht sehr aktiv
V_2O_5	Formaldehyd
$\sim\text{VSbO}_4$	Formaldehyd

Je nach Vorliegen der einzelnen Phase können verschiedene Produkte erwartet werden. Sowohl V_2O_5 als auch $\sim\text{VSbO}_4$ bilden das Wunschprodukt Formaldehyd. Antimonoxide an sich sind entweder inaktiv oder schwach aktiv. Jedoch steigert die Zugabe von Antimon die Selektivität im Vergleich zum reinen Vanadiumoxid [Gue2008, Schu2001, Cen1997]. Diese Erhöhung wird auf die *site isolation* durch die Zugabe von Antimon zurückgeführt. Unter *site isolation* versteht man, dass reaktiver Gittersauerstoff strukturell isoliert auf der Katalysatoroberfläche vorliegen muss, um eine gewisse Selektivität zu erzielen [Schu2001]. Dies erfolgt durch das Unterbrechen von V-O-V-O-V Clustern durch Antimon und die Bildung von V-O-Sb-O-V-Spezies [Schu2001, Spe2001, Zhu2001]. V-O-V-O-V-Cluster können zu einer Überoxidation führen, die durch die Zugabe von Antimon verringert wird [Spe2001]. Interessanterweise wird bei der industriellen Phthalsäureanhydridsynthese geträgertes Vanadiumoxid auf Titandioxid eingesetzt, wobei Antimon als Promotor zugesetzt wird [Schu2001].

Auf SiO_2 geträgerte V-Sb-Oxide zeigen eine vielversprechende Performance für die Oxidation von Methanol zu Formaldehyd [Zha2008]. So trägerten Zhang et al. Vanadium-Antimon-Oxide auf Siliciumdioxid. Hohe Ausbeuten bis 91 % können mit solch einem Katalysator erhalten werden. Die Selektivität von geträgerten Vanadium-Antimon-Oxiden liegt bei 91 % dabei um 22 % höher als für geträgerte Vanadium-Oxide (69 %). Weitere Trägermaterialien wurden nicht untersucht.

Desaktivierung

Die Langzeitstabilität von V-Sb-Oxiden für die Methanoxidation wurde bisher nicht untersucht. Es ist jedoch bekannt, dass es bei ca. 500 °C zu einer Sublimation von Sb_2O_3 in Anwesenheit einer reduzierenden Atmosphäre kommen kann. Dadurch tritt der Zerfall von VSbO_4 auf, was zu einer irreversiblen Desaktivierung des Katalysators für die Ammoxidation von Propan führt [Cen1994].

Auch V-Oxid könnte ausgetragen werden. Hierzu ist bekannt, dass Vanadium beweglich ist, wenn es in der Oxidationsstufe +5 vorliegt. Deshalb kann eine Desaktivierung verringert werden, wenn die Oxidationsstufe +4 beträgt oder Vanadium gebunden vorliegt. Bei einer reduzierenden Atmosphäre ist somit der Austrag an Vanadium gering, wohingegen der Austrag in oxidierender Atmosphäre zunimmt [Kri2004].

4. Strategie und Vorgehen

In der vorliegenden Arbeit erfolgt die Untersuchung geträgerter Vanadium-Antimon-Oxide für die Partialoxidation von Methanol zu Formaldehyd. Dabei liegt der Fokus nicht nur auf der Aktivität und Selektivität des Katalysatorsystems sondern auch auf dessen Langzeitstabilität.

Zur Untersuchung des Alterungsverhaltens können temperaturprogrammierte Reaktionen eingesetzt werden. Diese haben den Vorteil, dass die hohe Belastung des Katalysators durch den ständigen Temperaturwechsel (hier: bis zu 500 °C) zu einer frühzeitigen Desaktivierung führt. Dadurch kann die Langzeitstabilität verschiedener Katalysatorsysteme innerhalb weniger Wochen untersucht und verglichen werden. Bei der Verwendung stationärer Methoden würden eine Untersuchung mehrere Monate oder sogar Jahre in Anspruch nehmen. Durch den Einsatz transienten Versuchstechniken ist es außerdem möglich in kurzer Zeit den gesamten Temperaturbereich zwischen 150 und 500 °C hinsichtlich Aktivität und Selektivität zu untersuchen und zu bewerten. Als Bezugspunkt wurde Eisen-Molybdän-Oxid gewählt. Dieses wird zum Großteil in industriellen Anlagen eingesetzt [Coz2007].

Ein weiterer Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der Trägerung auf die Performance des gewählten Vanadium-Antimon-Oxid-System. Verschiedene Trägermaterialien können unterschiedlich starke Wechselwirkungen mit der Aktivkomponente bedingen. Die Wechselwirkung wiederum kann andere Umsatz- und Selektivitätsverläufe bewirken. Durch den Herstellungsprozess der Träger werden außerdem unterschiedliche Verunreinigungen eingebracht. Auch diese könnten eine Auswirkung auf das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten des Katalysators aufweisen. So ist unter anderem bekannt, dass Kalium- und Natriumionen inhibierend wirken können [Wac1997]. Zur Untersuchung dieser Einflüsse wurden ebenfalls temperaturprogrammierte Reaktionen eingesetzt. Hierbei ist essentiell, dass die Katalysatoren bei gleichem Umsatzverlauf miteinander verglichen werden, um Einflüsse unterschiedlicher BET-Oberflächen auszuschließen.

Die präparierten Katalysatoren sollten zusätzlich mittels DRIFT-Spektroskopie untersucht werden. Durch die Anwendung der diffusen Reflexion ist es möglich, auch Proben mit hohem Absorptionsmodul IR-spektroskopisch charakterisieren zu können. Unterschiede, die durch die Katalysatorpräparation im Vergleich zum Trägermaterial entstehen, können herausgearbeitet werden. So ist es möglich, Reaktionen der Aktivkomponente an der Oberfläche des Trägermaterials zu untersuchen und somit Aussagen über die Art der Wechselwirkung zu

erhalten. Dadurch kann ein besseres Verständnis der Wechselwirkungen der Aktivkomponenten mit dem Träger erzielt werden.

5. Versuchsaufbau und -durchführung

Im Folgenden sollen die Apparaturen, die im Rahmen dieser Arbeit zur Anwendung kamen, kurz in Aufbau und Funktion vorgestellt werden. Dies umfasst Anlagen, mittels derer die einzelnen Katalysatoren charakterisiert und sowohl bezüglich ihrer Reduzierbarkeit als auch ihrer Performance untersucht wurden.

5.1. TG/DTA-Versuchsstand

Die thermische Analyse ist eine Bezeichnung für Verfahren, die zur Messung temperaturabhängiger Stoffeigenschaften dienen. Messgrößen können sowohl die Masse und Enthalpie als auch die Geschwindigkeit der Änderung dieser Größen, d.h. die erste Ableitung nach der Zeit, sein [Sch1990]. Die thermische Analyse zählt zu den transienten Methoden, welche zur Aufklärung kinetischer Fragestellungen herangezogen werden können. Dabei wird das Reaktionssystem durch die Änderung einer oder mehrerer Größen gestört und dessen Relaxation in einen neuen Zustand beobachtet. Die Art der Störfunktion und die Störgröße an sich können hierbei variiert werden [Sch1990, Tam1964].

Bei der Thermogravimetrie wird die Änderung der Masse einer Probensubstanz unter einer definierten Gasatmosphäre als Funktion eines Temperaturprogrammes verfolgt. Massenänderungen ergeben sich durch den Ein- oder Ausbau von Molekülen, welche durch Reaktion oder Zersetzung hervorgerufen werden können. Diese wird mittels einer Mikrowaage detektiert. Außerdem wird das DTA-Signal (DTA: Differenzthermoanalyse) aufgezeichnet. Das DTG-Signal stellt die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz dar. Dadurch können Aussagen zur Exo- oder Endothermie der ablaufenden Prozesse getroffen werden. Im Folgenden soll auf den Aufbau näher eingegangen werden.

5.1.1. Aufbau des TG/DTA-Versuchsstandes

Die TG/DTA-Anlage ist modular aufgebaut (vgl. Abbildung 5-1).

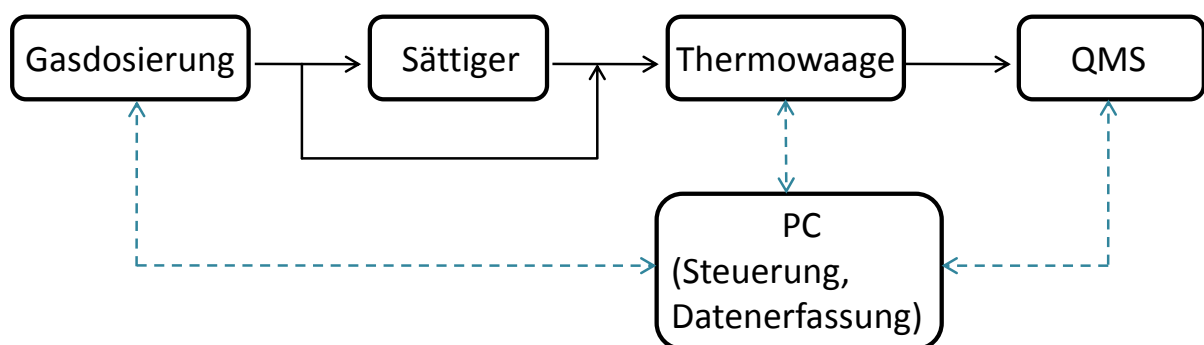


Abbildung 5-1: Schema des TG/DTA-Versuchsstands.

Die Einstellung der Volumenströme der eingesetzten Gase erfolgt mittels sechs Massedurchflussregler (MFC) der Firma Bronkhorst. Zum Schutz der Massedurchflussregler sind Metallfilter vor diesen eingebaut (Porenweite 2 μm , Hylok). Durch die Anordnung von diversen Absperrhähnen, Dreiwegehähnen und Ventilen ist es möglich variable Gasmischungen zu dosieren (vgl. Abbildung 5-4).

Drei Sättigersysteme ermöglichen die Dosierung von Flüssigkeiten (siehe Abbildung 5-2). Verschiedene Konzentrationen können durch eine Variation der Sättigertemperatur, des Volumenstroms des eingesetzten Inertgases, das durch den Sättiger geleitet wird, und dem Volumenstrom des Inertgases, welches hinter den Sättigern zugemischt wird, erreicht werden.

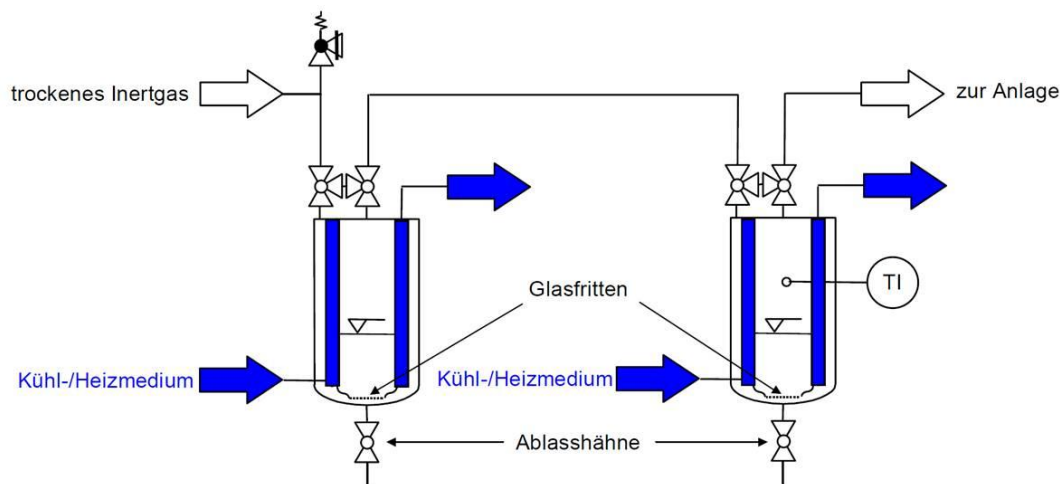


Abbildung 5-2: Zweistufiges Sättigersystem zur Dosierung von flüssig vorliegenden Komponenten [End2009].

Der trockene Inertgasstrom wird hierzu durch eine Glasfritte von unten durch die temperierte Flüssigkeit geleitet. Die Sättigertemperatur des zweiten Sättigers liegt geringfügig unterhalb der des ersten. Dadurch kommt es zu einer partiellen Kondensation, da im zweiten Sättiger eine übersättigte Mischung für die dort gewählte Temperatur eingeleitet wird (siehe Abbildung 5-2). Die Temperatur der Sättiger wird mittels Thermostaten bzw. Kryostaten so eingestellt, dass der benötigte Volumenanteil erreicht wird. Diese kann mit Hilfe von Dampfdrucktabellen oder den Antoine-Parametern bestimmt werden [Nis2010, Amb1970]. Eine ausführliche Beschreibung der Anlage sowie die Berechnungsgrundlagen der Temperatur des Sättigersystems finden sich in der Literatur [Con2011, End2009, Kam2007].

Das eigentliche Kernstück der Anlage ist die Thermowaage (Firma Netsch, Typ STA 449 C Jupiter), an deren Ausgang eine Edelmetallkapillare zum Massenspektrometer (Firma Pfeifer, Typ Omnistar) führt. Auf einem Probenträger befinden sich in vertikaler Anordnung zwei Tiegel aus Aluminiumoxid, in welche die Probe und eine geeignete Referenz gefüllt werden kann. Alternativ kann ein leerer Tiegel als Referenz dienen. Die Temperatur dieser Tiegel wird über zwei Thermoelemente bestimmt, die unterhalb der Tiegel angeordnet sind (vgl. Abbildung 5-3). Ein Schutzrohr aus Aluminiumoxid schirmt den Probenträger von äußeren

Einflüssen ab und bietet eine mechanische Stabilisierung. Der Elektronikraum der Thermowaage wird mittels eines Thermostaten auf 30 °C temperiert, um ein Driften der Masse durch auftretende Temperaturschwankungen zu vermeiden.

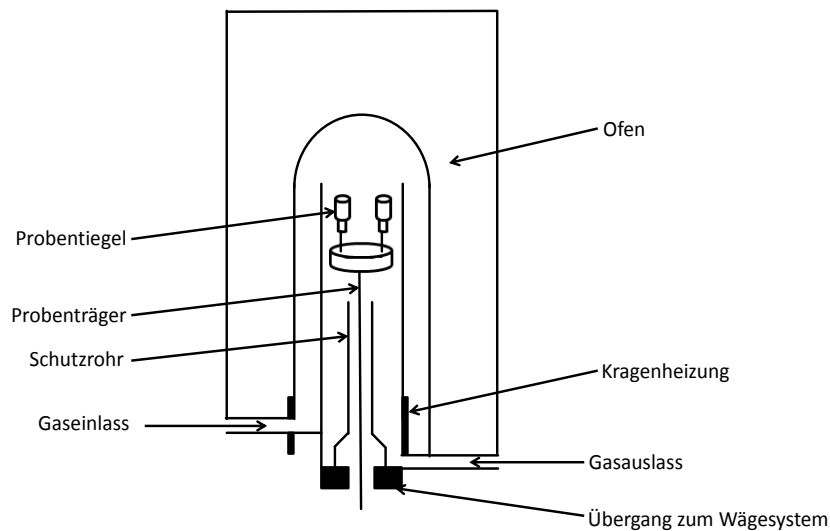


Abbildung 5-3: Schematische Zeichnung der TG/DTA-Versuchsanlage.

Über einen Wasserdampföfen können Temperaturen bis zu 1000 °C realisiert werden. Dieser kann mittels Hubvorrichtungen geöffnet werden. Um kondensierbare Flüssigkeiten gasförmig über den Katalysator leiten zu können oder das Auskondensieren von entstanden Stoffe zu vermeiden, ist die Thermowaage mit einer Kragenheizung ausgestattet. Zusätzlich werden Zu- und Abgasleitungen mittels Heizbänder (Firma Isopad) auf 140 °C aufgeheizt. Über einen Gaseinlass überströmen die eingesetzten Gase die Probe und werden zu einem Massenspektrometer geleitet.

Das Massenspektrometer wird über die Software Quadstar32Bit gesteuert. Mittels der erfassten Ionenströme sind Aussagen über den Verbrauch an Reaktionsgasen und die Entstehung der Produkte möglich. Die Software der TG/DTA-Versuchsapparatur erfasst Änderungen der Masse und der Temperatur gegenüber einer Referenz. Der Versuchsablauf soll im nachfolgenden Abschnitt genauer betrachtet werden.

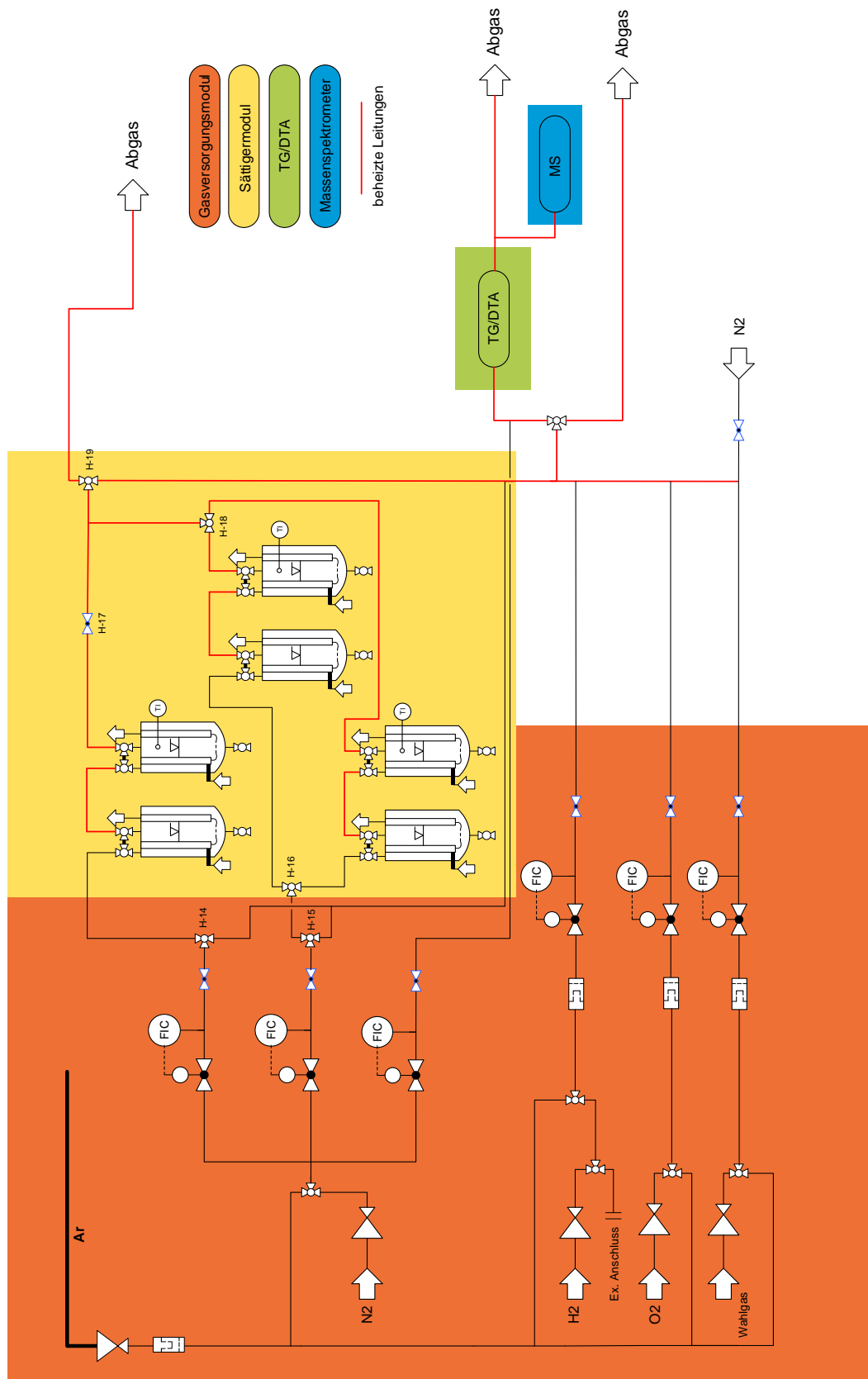


Abbildung 5-4: Fließbild der TG/DTA-Versuchsapparatur mit Gasversorgungs- und Sättigermodule sowie der TG/DTA und dem Massenspektrometer zur Analyse des Reaktionsgases.

5.1.2. Temperaturprogrammierte Reduktionen mit Wasserstoff

Mittels des TG/DTA-Versuchsstandes können verschiedene transiente Versuche mit verschiedenen Gaszusammensetzungen durchgeführt werden. Temperaturprogrammierte Reduktionen (TPR) mit Wasserstoff sind einfach durchzuführen, da keine Flüssigkomponenten dosiert werden müssen. Außerdem wurden viele Daten zu ähnlichen Systemen, wie beispielsweise geträgerten Vanadiumoxiden, veröffentlicht [Cha2003, Gao1999, Kno2007, Lin2008, Sol2001]. Ferner finden keine Nebenreaktionen oder Verkokungen des Katalysators statt. Über die Änderung der Masse des Katalysators und den Temperaturunterschied im Vergleich zu einer Referenz kann die Reduktion des Katalysatorsystems verfolgt werden. Zusätzlich kann über eine Änderung der Heizrate die Aktivierungsenergie bestimmt werden [Wim1986].

Die Vorgehensweise bei temperaturprogrammierten Reduktionen mit Wasserstoff war die Folgende: Zunächst erfolgte eine Voroxidation des Katalysators, um einen vergleichbaren Ausgangszustand aller eingesetzten Materialien zu erzielen. Dafür wurde der Katalysator zunächst auf 400 °C aufgeheizt und für 30 Minuten mit 5 % (L L^{-1}) Sauerstoff behandelt. Anschließend erfolgte die Abkühlung auf 100 °C. Mit einer definierten Heizrate wurde der Katalysator auf Temperaturen bis 750 °C erhitzt und dabei einer Gasatmosphäre von 5 % (L L^{-1}) Wasserstoff ausgesetzt. Der Gesamtvolumenstrom betrug 100 mL min^{-1} . Als Inertgas kam Argon zum Einsatz. Argon hat gegenüber Stickstoff den Vorteil, dass eine massenspektrometrische Kalibrierung von CO auf der Masse 28 erfolgen kann. Die Einwaage des Katalysators lag je nach Versuchsbedingungen zwischen 10 und 100 mg. Das Temperaturprofil ist in Abbildung 5-5 veranschaulicht:

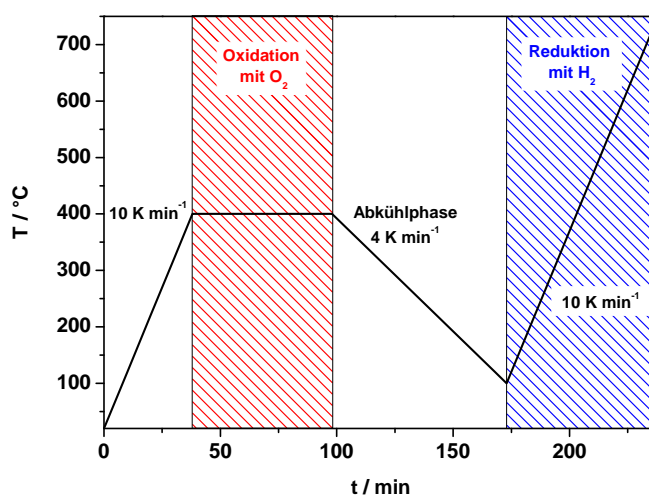


Abbildung 5-5: Temperaturprofil der temperaturprogrammierten Reduktionen mit 5 % (L L^{-1}) Wasserstoff nach Voroxidation mit 5 % (L L^{-1}) Sauerstoff bei einem Gesamtvolumenstrom von 100 mL min^{-1} .

5.1.3. Temperaturprogrammierte Reduktionen mit Methanol

Temperaturprogrammierte Reduktionen können auch mit einem anderen Reduktionsmittel als Wasserstoff durchgeführt werden. Hierzu wurde das eigentliche Edukt Methanol eingesetzt.

Der Versuchsablauf erfolgte in leicht abgewandelter Form. Der hier verwendete Gesamtvolumenstrom betrug 100 mL min^{-1} . Nach einer Voroxidation mit 5 % (L L^{-1}) Sauerstoff für 30 Minuten erfolgte die Abkühlung auf 130°C . Die höhere Temperatur, im Vergleich zu Experimenten mit Wasserstoff, wurde gewählt, um Kondensationen zu vermeiden. Für 30 Minuten wurde diese Temperatur gehalten und während dieser Zeit erfolgte die Dosierung von 2 % (L L^{-1}) Methanol. Um den gewünschten Volumenstrom zu erreichen, wurde ein Volumenstrom des Trägergases durch das Sättigersystem von 8 mL min^{-1} gewählt und das Thermostat, welches den Sättiger beheizt, auf $28,5^\circ\text{C}$ eingestellt. Mit einer definierten Heizrate im Bereich von 2 bis 20 K min^{-1} erfolgte die temperaturprogrammierte Reduktion mit 2 % (L L^{-1}) Methanol bis zu einer Temperatur von 750°C (vgl. Abbildung 5-6).

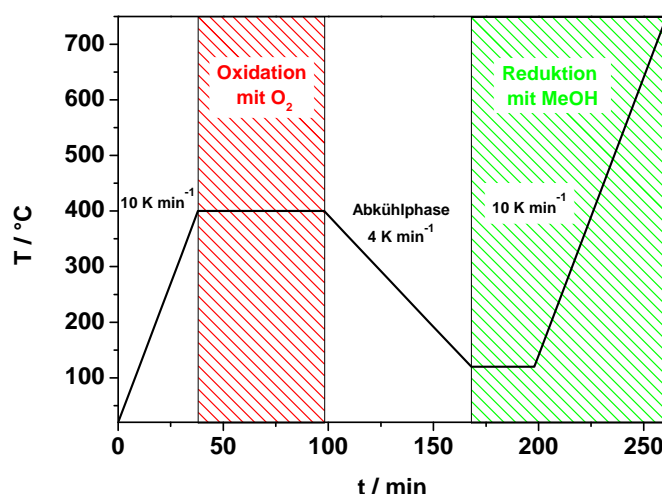


Abbildung 5-6: Temperaturprofil der temperaturprogrammierten Reduktionen mit 2 % (L L^{-1}) Methanol nach Voroxidation mit 5 % (L L^{-1}) Sauerstoff bei einem Gesamtvolumenstrom von 100 mL min^{-1} .

5.1.4. Aufheizen unter Inertgas

Informationen zur Zersetzungs- und Sublimationstemperatur können auch durch ein Aufheizen unter Inertgas (hier: Argon) erlangt werden. Hierfür entfiel die Voroxidation. Die Probe wurde mit einer Heizrampe von 10 K min^{-1} auf eine Maximaltemperatur von 750°C erhitzt. Hierbei wurde ebenfalls die Massenänderung verfolgt. Dadurch können Informationen über eine Sublimation einer Komponente erhalten werden.

5.2. Kinetikapparatur mit Rohrreaktor

In der im Folgenden vorgestellten Anlage ist es ebenfalls möglich verschiedene transiente Versuche durchzuführen. Prinzipiell können sowohl temperatur- als auch konzentrationsprogrammierte Reaktionen durchgeführt werden. Dadurch lassen sich Aussagen zu Umsatz- und Ausbeutemaxima über einen Temperaturbereich von 150 bis 500 °C gewinnen. Außerdem kann der Katalysator durch Anwendung mehrerer Reaktionszyklen auf sein Langzeitverhalten hin untersucht werden. Für temperaturprogrammierte Reaktionen werden mittels einer Programmierung über das Programm LabView verschiedene Temperaturen sowie die Volumenströme der Komponenten vollautomatisch dosiert. Dadurch ist es möglich komplexe Versuchsabläufe zu programmieren und automatisiert ablaufen zu lassen.

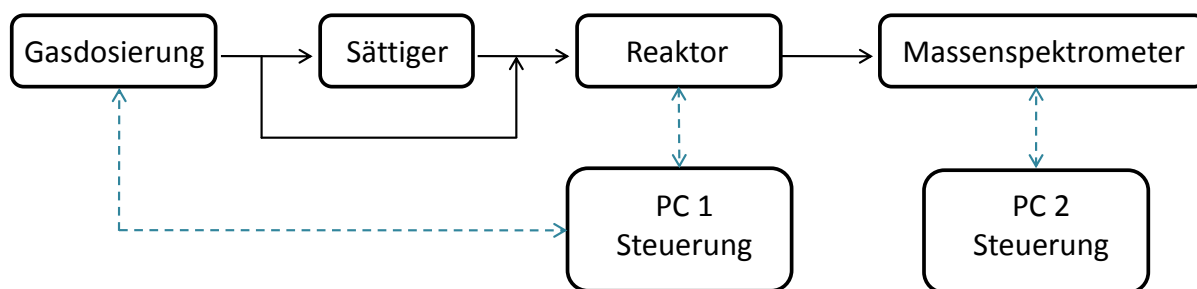


Abbildung 5-7: Schematischer Aufbau der Kinetikapparatur mit Rohrreaktor.

Der Aufbau besteht aus einer Gasdosierung und einem Sättigersystem. Diese dienen zur Bereitstellung variabler Gasmischungen. Der Reaktor besteht aus einem Quarzglasrohr (Innendurchmesser: 4 mm) in dem die Katalysatorschüttung auf Quarzglaswolle aufgebracht wird. Die Analyse des Produktgemisches erfolgt über ein Online-Quadropol-Massenspektrometer (GAM 400, Firma InProcess) (vgl. Abbildung 5-7). Die einzelnen Anlagenbestandteile sollen im Folgenden vorgestellt werden.

5.2.1. Aufbau der Kinetikapparatur

Die Kinetikapparatur ist modular aufgebaut und besteht aus vier Modulen: der Gasdosierung, den Sättigersystemen, dem Rohrreaktor und dem Massenspektrometer. Die Gasdosierung und die Dosierung von Flüssigkomponenten erfolgt mittels acht MFCs und zwei Sättigersystemen (vgl. Kapitel 5.1.1). Als Inertgas wird Argon zugemischt.

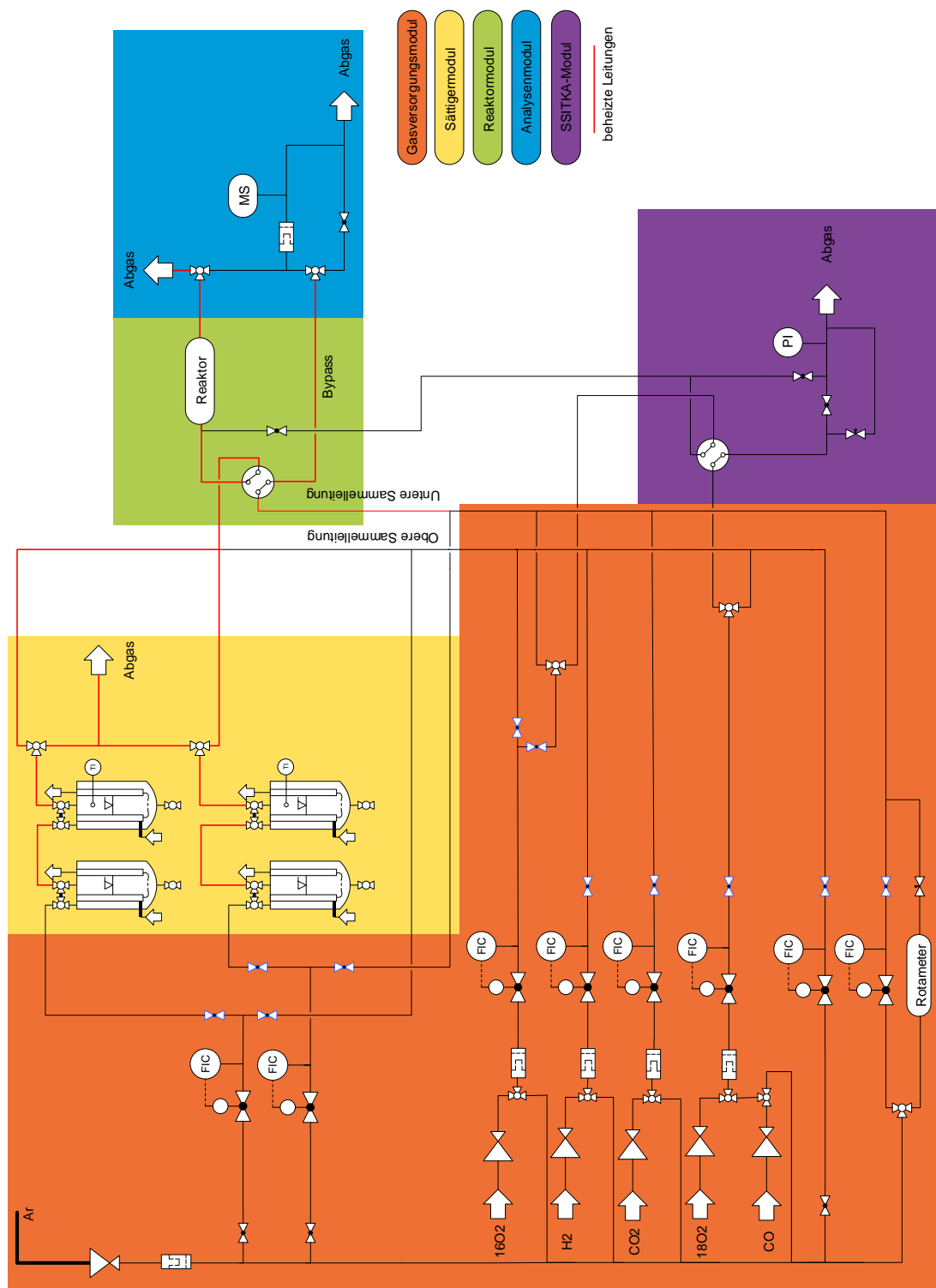


Abbildung 5-8: Fließbild der Kinetikapparatur mit Rohrreaktor.

Die so beliebig einstellbaren Mischungen aus verdampfenden Komponenten und Gasen gelangt über ein Vierwegeventil zum Rohrreaktor. Dieser hat einen Innendurchmesser von 4 mm und eine Länge von 20 cm. Er befindet sich in einem Heizblock aus VA (Werkstoffnummer 1.4301), welcher mit Hilfe von zwei Heizpatronen (HS Typ S HS/T-10/130/400/230-D) beheizt wird. Die Regelung der Temperatur erfolgt über ein Thermoelement, welches in den Heizblock hinein ragt.

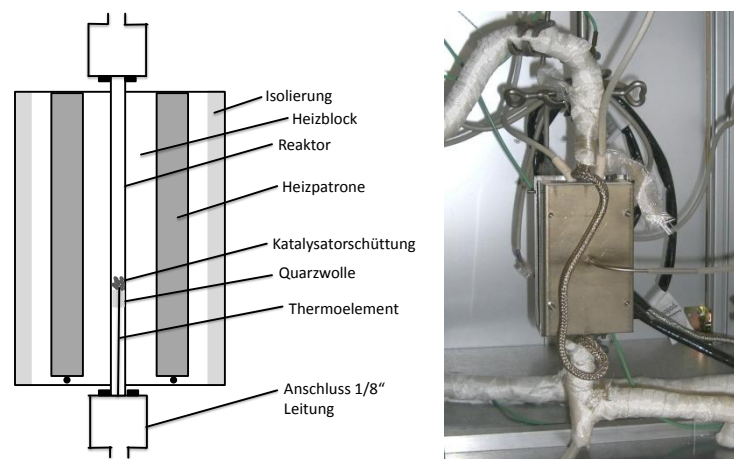


Abbildung 5-9: Rohrreaktor mit Katalysatorschüttung, welche durch Quarzwolle im Reaktor fixiert wurde, links: Schematische Zeichnung des Rohrreaktors, rechts: eingebauter Rohrreaktor im Heizblock.

Die Katalysatorschüttung wird mittels Quarzglaswolle im Rohrreaktor fixiert (vgl. Abbildung 5-9). Ein von unten in die Katalysatorschüttung ragendes Thermoelement (Typ K, Firma TMH) erfasst die Temperatur. Das Gasmischungs strömt von oben nach unten über den Katalysator und wird zum Massenspektrometer weitergeleitet.

5.2.2. Kalibrierung des Massenspektrometers

Die Zusammensetzung der aus dem Reaktor austretenden Gasmischung wurde mittels Massenspektrometrie bestimmt. Bei der Kalibrierung und Messung wurden die in Tabelle 5-1 angegebenen Komponenten und Massenfragmente berücksichtigt. Die Kalibrierung erfolgt nach der Untergrundmessung und der Kalibrierung der Massenskala mit Hilfe der Software QuadStar32bit.

Tabelle 5-1: Komponenten mit ihren Massenfragmenten, die bei der Kalibrierung berücksichtigt wurden.

Komponenten	Zugeordnete Massen / u												
	2	18	28	29	30	31	32	40	44	45	46	60	75
Ar								x					
H ₂	x												
O ₂							x						
CO			x	x									
CO ₂			x						x	x	x		
MeOH	x	x	x	x	x	x	x						
H ₂ O		x											
Ameisensäure (CH ₂ O ₂)			x	x	x	x	x		x	x	x		
CH ₂ O			x	x	x								
DME			x	x	x	x			x	x	x		
DMM			x	x	x	x	x		x	x	x		x
MF		x	x	x	x	x	x		x	x		x	

Für die Kalibrierung wurden Zweikomponentengasmischungen bis zur Stationarität des Messsignals über einen Zeitraum von mindestens 60 Minuten dosiert und die jeweiligen Kalibrierfaktoren ermittelt. Diese berechnen sich wie folgt:

$$CF = \frac{I'_{i,m} * \varphi_{Ar}}{I'_{Ar,40} * \varphi_i} \quad \text{Gl. 5-1}$$

CF: Kalibrierfaktor

$I'_{i,m}$: Ionenstrom einer Komponente i auf der Massenzahl m

φ_{Ar} : Volumenanteil (L L⁻¹) an Argon

$I'_{Ar,40}$: Ionenstrom von Argon auf der Massenzahl 40

φ_i : Volumenanteil (L L⁻¹) der Komponente i

Die Volumenanteile der Komponenten wurden während der Kalibrierung so gewählt, dass diese der zu erwartenden Konzentration während der Reaktion entsprechen (vgl. Tabelle 5-2). Komponenten, die bei Raumtemperatur gasförmig vorliegen, wurden mittels MFCs mit Argon gemischt und in den auf 140 °C aufgeheizten Reaktor geleitet. Flüssigkeiten wurden

mittels zweier Sättigersysteme (vgl. Kapitel 5.1.1) verdampft und ebenfalls mit Argon gemischt. Der Gesamtvolumenstrom betrug 50 mL min^{-1} , wie während der eigentlichen Messung.

Tabelle 5-2: Eingestellte Volumenanteile während der Kalibrierung der einzelnen Komponenten.

Komponente	Volumenkonzentration /% (L L^{-1})
H ₂	4
O ₂	4
CO	2
CO ₂	4
MeOH	4
H ₂ O	2
CH ₂ O ₂	2
CH ₂ O	~2 Bestimmung mittels Totaloxidation
DME	2500 ppm
DMM	5
MF	2

Die Kalibrierung von Formaldehyd stellt einen Sonderfall dar. Formaldehyd ist meist als Formalinlösung erhältlich. Diese enthält jedoch Wasser und Methanol, sodass sich Formalin für eine Kalibrierung des Massenspektrometers nicht anbietet. Deshalb wurde p-Formaldehyd für die Kalibrierung verwendet. Dieser zersetzt sich bei Temperaturen ab 80°C zu Formaldehyd. Hierzu wurden die Sättiger mit dem Feststoff befüllt und 5 mL min^{-1} Argon durchgeleitet. Um die Konzentration des Formaldehyds in der Gasphase zu bestimmen, wurden zwei verschiedene Verfahren verwendet.

Zum Einen wurde das Gasgemisch in eine 0,1 molare Natriumsulfitlösung für 2 Stunden geleitet. Dabei kommt es zur Reaktion und somit zur Freisetzung von Natronlauge (vgl. Rkt. 3).



Die damit einhergehende Änderung des pH-Wertes ermöglicht es, mittels 0,1 molarer Salzsäurelösung auf den ursprünglichen pH-Wert zurück zu titrieren. Mit Hilfe des Verbrauchs an Salzsäurelösung kann die Konzentration von Formaldehyd in der Gasphase bestimmt werden. Dies geschah in Anlehnung an ein in der Literatur beschriebenes Verfahren [Gie1999].

Durch Totaloxidation bei 400 °C an einem auf Aluminiumoxid geträgerten Platinkatalysator wurde der Volumenanteil an Kohlenstoffdioxid in der Gasphase bestimmt. Dies kann nur erfolgen, wenn bereits alle Gaskomponenten und Wasser kalibriert sind.

Beide Methoden wurden erprobt und miteinander verglichen. Da die so erhaltenen Stoffmengenanteile in guter Übereinstimmung waren, wurde aufgrund der einfacheren und schnelleren Durchführbarkeit die Gasphasenkonzentration mittels Totaloxidation bestimmt (siehe Kap. 10.3).

Argon dient während der Kalibrierung als interner Standard. Die so ermittelten Kalibrierfaktoren werden intern in einer Bibliothek der Software hinterlegt und in der für die Messung verwendeten Messmatrix aktualisiert. Je nach Wahl der verwendeten Massenfragmente kann dies zu einem überbestimmtes Gleichungssystem führen. Mittels Givens-Rotationen wird die Matrix zunächst in eine Dreiecksmatrix und eine orthogonale Matrix transformiert. Diese kann durch Rückwärtseinsetzen gelöst werden. Die Summe der Volumenanteile wird anschließend auf 100 % gesetzt und ausgegeben. In den nachfolgenden Kapiteln soll auf den Versuchsablauf näher eingegangen werden.

5.2.3. Temperaturprogrammierte Reaktionen (TPRkt)

Um verschiedenste Einflüsse wie beispielsweise den Einfluss verschiedener Aktivkomponenten oder den Einfluss von Wasser auf die Reaktion zu untersuchen, wurden temperaturprogrammierte Reaktionen in der Kinetikapparatur mit Rohrreaktor durchgeführt. Aus den Volumenanteilen, die durch massenspektrometrische Untersuchungen ermittelt wurden, können Umsätze und Selektivitäten ermittelt werden (siehe Abschnitt 5.2.5).

Für die eigentliche Messung wurden unterschiedliche Massen an Katalysator eingewogen (5-200 mg). Dieser wurde zunächst durch einen Gasstrom mit 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff bei 400 °C voroxidiert, sodass ein vergleichbarer Ausgangszustand gewährleistet werden kann. Die Voroxidation fand über einen Zeitraum von 30 Minuten statt. Nach Abkühlen auf 130 °C

wurde Reaktionsgas mit variabler Zusammensetzung über den Katalysator geleitet und die Temperatur für 10 Minuten konstant gehalten. Anschließend wurde die Temperatur mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} bis zu einer Endtemperatur von 500 °C erhöht. Dieser Ablauf der Oxidation mit anschließender temperaturprogrammierter Reaktion entspricht einem Zyklus. Es wurden insgesamt drei Zyklen durchlaufen. Der Gesamtvolumenstrom betrug während aller Zyklen 50 ml min^{-1} . Der Ablauf wird in Abbildung 5-10 als Temperaturprofil verdeutlicht.

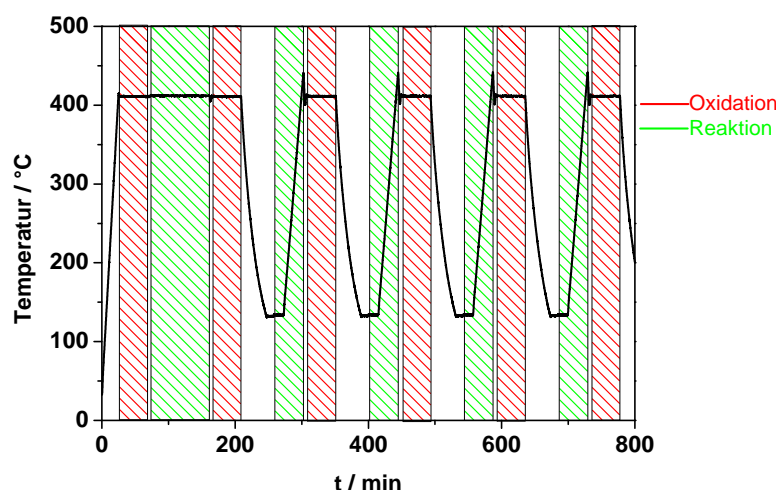


Abbildung 5-10: Versuchsablauf einer temperaturprogrammierten Reaktion mit drei Reaktionszyklen ($4 \text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$ Methanol und $3 \text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$ Sauerstoff, Heizrate 10 K min^{-1}) und drei vorangegangener Oxidationsphasen ($6 \text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$ Sauerstoff, 30 Minuten).

5.2.4. Langzeitstabilitätsmessungen

Ein Katalysator sollte eine hohe Langzeitstabilität von mindestens 2 Jahren aufweisen. Um eine Aussage zur Langzeitstabilität in einem möglichst kurzen Zeitraum zu erhalten, wurde der Katalysator nach einem Einfahrprozess mit aufeinander folgenden temperaturprogrammierten Reaktionszyklen untersucht. Der Versuchsablauf kann wie folgt zusammengefasst werden:

- Voroxidation: ($6 \text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$ Sauerstoff, 30 Minuten, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , 400 °C).
- Einfahren: ($4 \text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$ Methanol und $3 \text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$ Sauerstoff, 90 Minuten, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , 430 °C) und anschließende Reoxidation ($6 \text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$ Sauerstoff, 30 Minuten, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , 400 °C).
- 25 Reaktionszyklen: ($4 \text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$ Methanol und $3 \text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$ Sauerstoff, Endtemperatur 430 °C , Heizrate: 10 K min^{-1}) und darauf folgender Oxidation ($6 \text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$ Sauerstoff, 30 Minuten, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , 400 °C)

In Abbildung 5-11 ist der Ablauf einer Langzeitstabilitätsmessung exemplarisch mit vier Reaktionszyklen gezeigt.

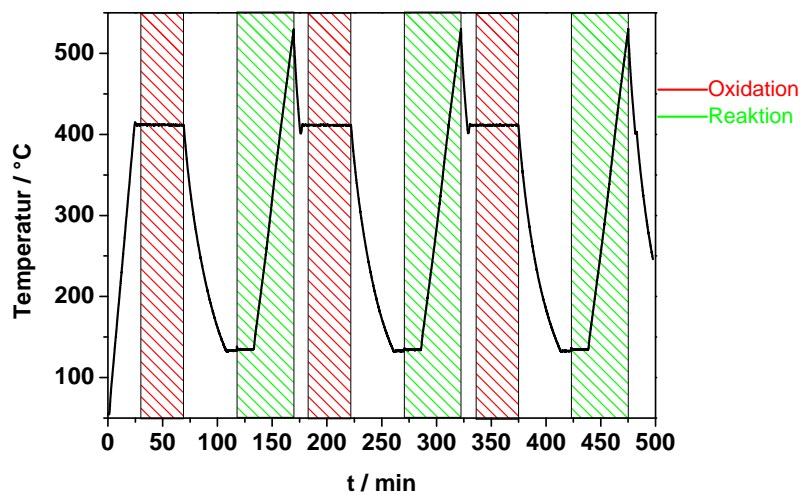
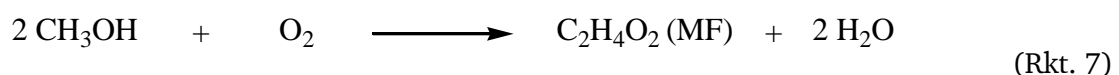
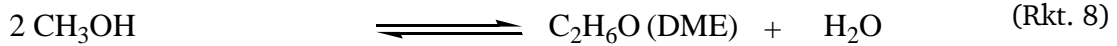


Abbildung 5-11: Versuchsablauf einer Langzeitstabilitätsmessung mit Einfuhrvorgang (4 % (L L⁻¹) Methanol und 3 % (L L⁻¹) Sauerstoff, 430°C, 90 Minuten) und 25 Reaktionszyklen (4 % (L L⁻¹) Methanol und 3 % (L L⁻¹) Sauerstoff, Heizrate 10 K min⁻¹) mit vorangegangener Oxidationsphasen (6 % (L L⁻¹) Sauerstoff, 30 Minuten), von denen hier exemplarisch vier gezeigt sind.

5.2.5. Grundlagen der Auswertung

Zur Berechnung der Umsätze und Selektivitäten werden die massenspektrometrisch erhaltenen Volumenanteile verwendet. Während der Reaktion herrscht keine Volumenkonstanz. Daher muss dies mittels eines Volumenkorrekturfaktors korrigiert werden. Die berücksichtigten Reaktionen werden im Folgenden vorgestellt:





Die Reaktion ändert den Stoffmengenstrom, je nachdem welches Produkt gebildet wird. Dies ist in Gl. 5-2 wiedergegeben. Für die Reaktion zu Ameisensäure und Methylformiat ändert sich der jeweilige Stoffmengenstrom nicht, sodass diese Terme null sind:

$$\dot{n} = \dot{n}_0 + \frac{1}{2}(\dot{n}_{\text{CH}_2\text{O}} - \dot{n}_{0,\text{CH}_2\text{O}}) + \frac{1}{2}(\dot{n}_{\text{CO}_2} - \dot{n}_{0,\text{CO}_2}) + (\dot{n}_{\text{CO}} - \dot{n}_{0,\text{CO}}) - (\dot{n}_{\text{DME}} - \dot{n}_{0,\text{DME}}) - \frac{1}{2}(\dot{n}_{\text{DMM}} - \dot{n}_{0,\text{DMM}})$$

Gl. 5-2

Durch Anwendung des idealen Gasgesetzes wird der Stoffmengenstrom durch den Volumenstrom ersetzt. Der Volumenanteil berechnet sich aus den Volumenströmen:

$$\dot{V} = \dot{V}_0 + \frac{1}{2}(\dot{V}_{\text{CH}_2\text{O}} - \dot{V}_{0,\text{CH}_2\text{O}}) + \frac{1}{2}(\dot{V}_{\text{CO}_2} - \dot{V}_{0,\text{CO}_2}) + (\dot{V}_{\text{CO}} - \dot{V}_{0,\text{CO}}) - (\dot{V}_{\text{DME}} - \dot{V}_{0,\text{DME}}) - \frac{1}{2}(\dot{V}_{\text{DMM}} - \dot{V}_{0,\text{DMM}})$$

Gl. 5-3

$$\dot{V}_i = \varphi_i \dot{V}$$

Gl. 5-4

Daraus ergibt sich der Volumenkorrekturfaktor (vgl. Gl. 5-10):

$$\frac{\dot{V}}{\dot{V}_0} = F = \frac{1 - \frac{1}{2}\varphi_{0,\text{CH}_2\text{O}} - \frac{1}{2}\varphi_{0,\text{CO}_2} - \varphi_{0,\text{CO}} + \varphi_{0,\text{DME}} + \frac{1}{2}\varphi_{0,\text{DMM}}}{1 - \frac{1}{2}\varphi_{\text{CH}_2\text{O}} - \frac{1}{2}\varphi_{\text{CO}_2} - \varphi_{\text{CO}} + \varphi_{\text{DME}} + \frac{1}{2}\varphi_{\text{DMM}}} \quad \text{Gl. 5-5}$$

Wobei der Term $\frac{1}{2}\varphi_{0,\text{CH}_2\text{O}} - \frac{1}{2}\varphi_{0,\text{CO}_2} - \varphi_{0,\text{CO}} + \varphi_{0,\text{DME}} + \frac{1}{2}\varphi_{0,\text{DMM}}$ gleich Null gesetzt werden kann.

Mittels des Volumenkorrekturfaktors können dann die Umsätze und Selektivitäten berechnet werden.

$$U_{MeOH} = 1 - \frac{\varphi_{MeOH} F}{\varphi_{0,MeOH}} \quad \text{Gl. 5-6}$$

$$S_{CH_2O} = \frac{\varphi_{CH_2O} F - \varphi_{0,CH_2O}}{\varphi_{0,MeOH} - \varphi_{MeOH} F} \quad \text{Gl. 5-7}$$

$$A_{CH_2O} = S_{CH_2O} \cdot U_{MeOH} \quad \text{Gl. 5-8}$$

Zur Prüfung der Kalibrierung und der Qualität einer Messung wurden auch die Elementbilanzen aufgestellt und berechnet. Mittels dieser kann auch eine Verkokung am Katalysator erkannt und anschließend weiter untersucht werden. Die Bilanzen der Sauerstoff- und Kohlenstoffatome sind im Folgenden abgebildet:

$$\frac{\dot{n}_O}{\dot{n}_{0,O}} = F \cdot \frac{\varphi_{MeOH} + \varphi_{CO} + 2\varphi_{CO_2} + \varphi_{CH_2O} + \varphi_{H_2O} + 2\varphi_{O_2} + 2\varphi_{CH_4O_2} + 2\varphi_{C_2H_4O_2} + 2\varphi_{C_2H_6O_2} + 2\varphi_{C_3H_8O_2}}{\varphi_{0,MeOH} + 2\varphi_{0,O_2}} \quad \text{Gl. 5-9}$$

$$\frac{\dot{n}_C}{\dot{n}_{0,C}} = F \cdot \frac{\varphi_{MeOH} + \varphi_{CO} + \varphi_{CO_2} + \varphi_{CH_2O} + \varphi_{CH_2O_2} + 2\varphi_{C_2H_4O_2} + 2\varphi_{C_2H_6O_2} + 3\varphi_{C_3H_8O_2}}{\varphi_{0,MeOH}} \quad \text{Gl. 5-10}$$

5.3. Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS)

Mit Hilfe der DRIFT-Spektroskopie kann sowohl eine Änderung durch das Präparieren des Katalysators im Vergleich zum Trägermaterials als auch Unterschiede verschiedener Katalysatoren untersucht werden. Des Weiteren ist es möglich mittels DRIFT-Spektroskopie in-situ-Messungen durchzuführen und Adsorbatbanden unter Reaktionsbedingungen zu verfolgen. Ein weiterer Vorteil der DRIFT-Spektroskopie stellt die Analysierbarkeit schwarzer Probenmaterialien dar. Im Folgenden soll der Aufbau beschrieben und die Grundlagen der Auswertung erläutert werden. Die Theorie der DRIFT-Spektroskopie wird ausführlich in der Literatur beschrieben und daher hier nicht näher betrachtet [Dro2002][Dro2008].

5.3.1. Aufbau des DRIFT-Spektrometers

Die DRIFTS-Versuchsapparatur besteht aus mehreren Modulen (vgl. Abbildung 5-12). Die Gasdosierung erfolgt mittels acht MFCs und zur Dosierung verdampfbarer Flüssigkeiten stehen zwei Stättigersysteme zur Verfügung (vgl. hierzu Kapitel 5.1.1).

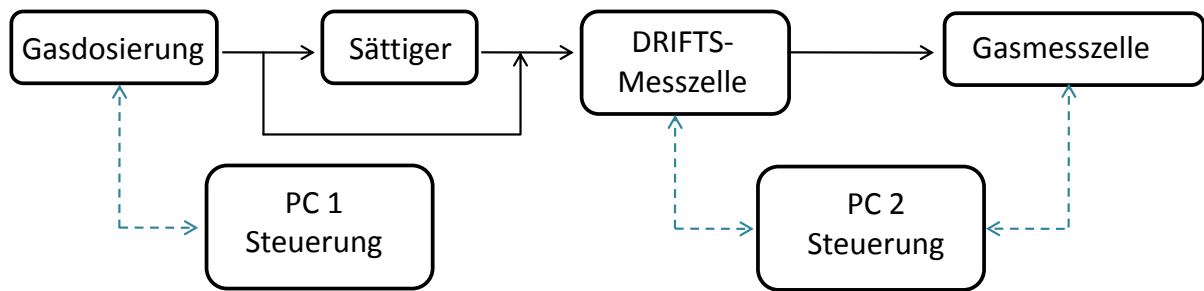


Abbildung 5-12: Schema des Aufbaus der DRIFTS-Apparatur.

Der eigentliche DRIFTS-Aufbau besteht aus einem handelsüblichen Spektrometer der Firma Bruker Optics (Vertex 70) mit einem externen Probenraum. Dadurch kann das Spektrometer wahlweise für Transmissions- oder Reflexionsmessungen eingesetzt werden. Im eigentlichen Spektrometer befinden sich die IR-Quelle (Globar) sowie ein Laser. Außerdem ist das Rock-Solid Interferometer in diesem Teil untergebracht. Mittels eines Umlenkspiegels kann der Weg des Strahlengangs zwischen dem eigentlichen Spektrometer und dem externen Probenraum geändert werden. Im externen Probenraum befinden sich ein Praying-Mantis-Spiegelsystem und die eigentliche Reaktormesszelle.

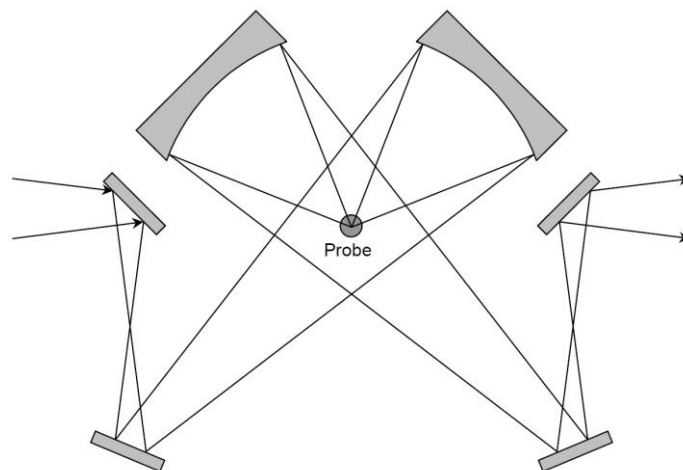


Abbildung 5-13: Prinzip des Praying-Mantis-Spiegelsystems [Dro2002].

Eine ausführliche Beschreibung des Funktionsprinzips des Praying-Mantis-Spiegelsystems sowie der im Arbeitskreis Vogel entwickelten und patentierten Reaktormesszelle findet sich in der Literatur [Dro2002, Dro2008, Vog1999].

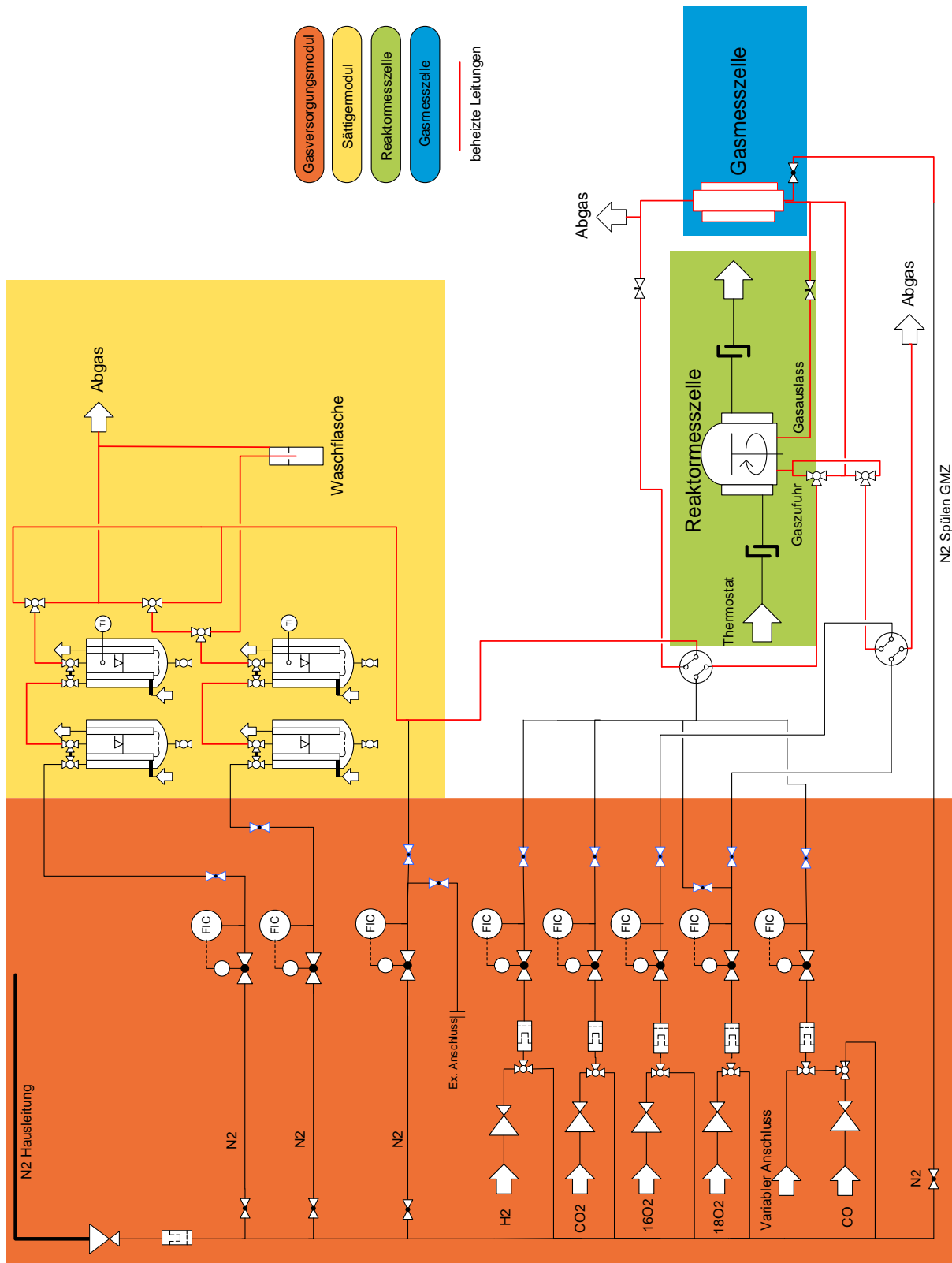


Abbildung 5-14: Fließbild der DRIFTS-Apparatur mit Gasversorgungs- sowie Sättigermodule und Reaktormesszelle sowie der eingebauten Gasmesszelle.

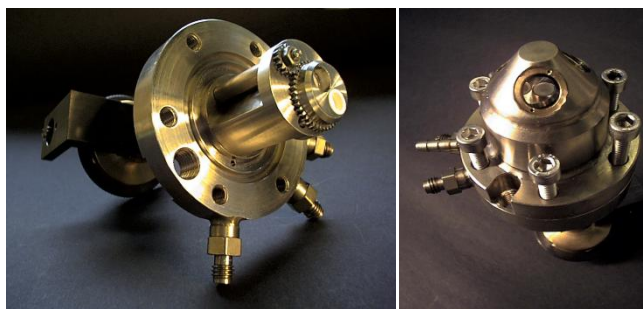


Abbildung 5-15: DRIFTS-Reaktormesszelle (Eigenbau der TU Darmstadt) (links) und mit Haube (rechts) [Dro2008].

Der Vorteil dieser Reaktormesszelle besteht darin, dass sich in einem drehbaren Probenteller sowohl Probe als auch Referenz befinden. Dadurch sind diese derselben Gasatmosphäre ausgesetzt und Absorptionen, die durch die Gasatmosphäre oder durch Ablagerungen am Fenstermaterial entstehen, werden eliminiert. Aus diesem Grund ist es möglich die im Vergleich mit geringer Intensität auftretenden Adsorbatbanden zu untersuchen. Als Detektor wird ein MCT-Detektor (Mercury-Cadmium-Telluride-Detektor) eingesetzt.

Verschiedene Gasmischungen wie beispielsweise das Abgas der Reaktormesszelle kann zusätzlich mittels einer Gasmesszelle (GMZ) untersucht werden. Diese ist im internen Probenraum des Vertex 70 untergebracht und auf Temperaturen bis zu 200 °C beheizbar (vgl. Abbildung 5-16). Ein DTGS-Detektor (deuteriertes Triglycinsulfat) ist zur Gasphasenanalyse angebracht.

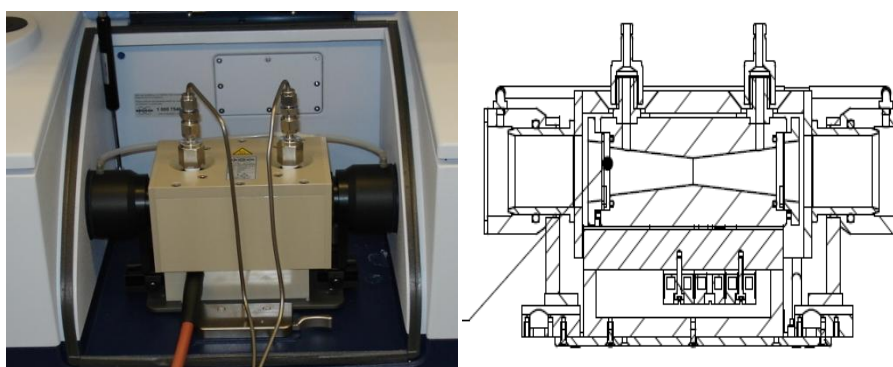


Abbildung 5-16: Foto und technische Zeichnung der beheizbaren Gasmesszelle des Vertex 70 der Firma Bruker.

5.3.2. Versuchsablauf der Spektrenaufnahmen

Temperaturkalibrierung

Die Messung der Temperatur der Katalysatorschüttung ist in der Zelle unter Versuchsbedingungen nicht möglich, da ein Drehen des Probentellers gewährleistet sein muss. Aus diesem Grund wird mittels Temperaturkalibrierung die Temperatur des Probenstempels

mit der Temperatur der Katalysatorschüttung korreliert. Die Temperaturkalibrierung wird vor den Versuchen durchgeführt, sodass die Temperatur in der Katalysatorschüttung unter Versuchsbedingungen bekannt ist. Dazu wird ein Thermoelement (Typ K, Firma TMH) mittels eines im Arbeitskreis konstruierten Aufsatzes durch das Sichtfenster geführt und in der Katalysatorschüttung fixiert. Die Zelle wird langsam aufgeheizt und die Temperatur der Zelle sowie der Katalysatorschüttung bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die Ergebnisse der Temperaturkalibrierung befinden sich im Anhang (s. Kapitel 10.2).

Aufnahme von ex-situ-Spektren

Die Aufnahme von ex-situ-Spektren ermöglicht es die Katalysatoren nach der Präparation und Kalzinierung zu charakterisieren. Dadurch können Unterschiede zwischen dem Trägermaterial und dem Katalysator quantifiziert werden.

Für die Aufnahme von ex-situ-Spektren wurde die Probe und die Referenz (hier: KBr) für 30 Minuten mit Stickstoff (100 ml min^{-1}) gespült. Im Anschluss erfolgte ein Aufheizen auf $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ Zellentemperatur. Dies entspricht einer Probentemperatur von $175 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Temperatur wurde für 45 Minuten gehalten und im Anschluss erfolgte die Aufnahme des Hintergrundspektrums. Durch eine Drehung des Probentellers kann die Probe in den Strahlengang gebracht werden und ein Probenspektrum aufgenommen werden. Die Einstellungen der Hintergrund- und Probemessung sind in Tabelle 5-3 zusammengefasst.

Tabelle 5-3: Optikparameter der IR-Messungen mittels eines Vertex 70 der Firma Bruker.

Parameter	Ex-situ-Messungen	In-situ-Messungen	FTIR Messungen mittels GMZ
Dauer der Messung	3 Minuten	1000 Scans	3 Minuten
Auflösung / cm^{-1}	4	4	0,5
Messbereich / cm^{-1}	5000-550	5000-550	5000-400
Apertur / mm	6	6	6
Spiegelgeschwindigkeit / kHz	10	10	20

Aufnahme von in-situ-Spektren und FTIR Messungen mittels GMZ

Mittels in-situ-Messungen können Adsorbate am Katalysator unter Reaktionsbedingungen nachgewiesen und quantifiziert werden. Die Aufnahme von in-situ-Spektren kann mit verschiedenen Gaszusammensetzungen erfolgen. In dieser Arbeit wurden Mischungen aus Formaldehyd, Methanol, Wasser und Stickstoff über den Katalysator geleitet und die jeweiligen Adsorbate quantifiziert.

Als Referenz dient ein Vollkörper aus Gold, welcher genau den Abmessungen des Probenöpfchens entspricht und für die Anwendung in der DRIFT-Spektroskopie sandgestrahlt wurde, um die Oberfläche aufzurauen. Die Probe wurde zunächst einer Voroxidation unterzogen. Diese erfolgt bei 400 °C für 30 Minuten unter 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff. Der Gesamtvolumenstrom beträgt während der Messungen 100 mL min^{-1} . Nach dem Abkühlen erfolgt die Dosierung der jeweiligen Feedgaszusammensetzungen für 30 Minuten. Die Starttemperatur variiert je nach verwendeter Zusammensetzung zwischen 50-100 °C, um ein Auskondensieren zu vermeiden. Nach 30 Minuten hat sich ein Zustand eingestellt, welcher mindestens 30 Minuten konstant bleibt. Die Spektrenaufnahme erfolgt bei weiterer Dosierung der Feedzusammensetzung. Die Einstellungen sind in Tabelle 5-3 zusammengefasst. Nach der Spektrenaufnahme (Hintergrund- und Probenmessung) erfolgt die Einstellung der nächsten Temperatur unter Stickstoffspülung. Die Temperatur wurde zwischen 50 und 350 °C variiert.

Die Gasmischung kann vom Ausgang der DRIFT-Messzelle zur Gasmesszelle weitergeleitet werden. Dies erfolgt, um eine Aussage über die Umsetzungsprodukte treffen zu können. Die Einstellungen sind ebenfalls in Tabelle 5-3 aufgeführt.

Für Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit einzelner Adsorbatbanden muss eine konstante Gasphasenkonzentration der eingesetzten Komponenten gegeben sein. Durch eine Variation der Temperatur ändert sich jedoch bei isobaren Bedingungen die Gasphasenkonzentration. Dies wurde durch eine Anpassung des Volumenanteils der Komponenten im Feedgas gelöst. Mittels des idealen Gasgesetzes kann der benötigte Volumenanteil mit Hilfe der gleichbleibenden Gasphasenkonzentration für die einzelnen Temperaturen berechnet werden. Diese Berechnungen finden sich im Anhang im Kapitel 10.4. Eine Übersicht der eingesetzten Konzentrationen ist in Tabelle 5-4 gegeben.

Tabelle 5-4: Konzentrationen der dosierten Komponenten während der einzelnen in-situ-Versuchsreihen.

Versuchsbezeichnung	c(Methanol) / $\text{mol L}^{-1} 10^{-3}$	c(Formaldehyd) / $\text{mol L}^{-1} 10^{-4}$	c(Wasser) / $\text{mol L}^{-1} 10^{-4}$
MeOH	1,3	0	0
Formaldehyd	0	6,4	0
MeOH/	1,3	0	2,3
Formaldehyd/H ₂ O	0	6,4	2,3
MeOH/Formaldehyd	1,3	6,4	0

Die berechneten Volumenanteile wurden durch Variation des Trägergasstromes oder der Sättigertemperatur erreicht.

5.3.3. Grundlagen der Auswertung

Mittels der Datensätze, die durch DRIFT-Spektroskopie erhalten wurden, können sowohl qualitative Bandenzuordnungen als auch Quantifizierungen dieser vorgenommen werden. Dies soll im Folgenden genauer ausgeführt werden.

Qualitative Bandenzuordnung

Tabelle 5-5: Charakteristische Schwingungen und deren Zuordnung.

Wellenzahl / cm^{-1}	Bandenzuordnung	Quellenangabe
814	Sym. Si-O-Si-Schwingung	[Liu2006]
915	Charakteristische Si-O-V-Bande	[Liu2006]
1030	V=O-Valenzschw. isolierter VO_4 -Tetraeder	[Bur2000]
1070	aym. Si-O-Si-Schwingung	[Liu2006]
1138	Dioxymethylen	[Mao1995]
1290	Physisorbiertes Formaldehyd	[Bur2000]
1320	Sym. O-C-O-Valenzschw. zweizähniger Carbonatspezies	[Edw1984]
1515	Oberflächencarbonate	[Edw1984]
1570	Asym. O-C-O-Valenzschw. zweizähniger Carbonatspezies	[Edw1984]
2030	1. Oberton der V=O-Valenzschw. isolierter VO_4 -Tetraeder	[Bur2000]
2815	An der Oberfläche des Katalysators entstandenes polymeres Formaldehyd	[Mil1996]
2834	1. Oberton der CH_2 -Valenzschw. von adsorbiertem Formaldehyd	[Edw1984]
2860	CH-Valenzschw. einer zweizähnigen Formiatspezies	[Edw1984]
2896	An der Oberfläche des Katalysators entstandenes polymeres Formaldehyd	[Mil1996]
2934	CH_2 -Valenzschw. von adsorbiertem Formaldehyd	[Edw1984]
2960	Kombinationsfrequenz der O-C-O Valenzschw. und der CH-Valenzschw. einer zweizähnigen Formiatspezies	[Edw1984]
3660	V-OH-Valenzschw.	[Dav2003]
3740	Valenzschw. isolierter Silanolgruppen	[Dav2003]
4550	Kombinationsfrequenz isolierter und vicinaler Si-OH-Gruppen	[Dav2003]

Die qualitative Zuordnung der auftretenden Schwingungsbanden zu den jeweiligen Schwingungen wurde mittels Literaturdaten vorgenommen. Die verwendeten Literaturdaten sind in Tabelle 5-5 zusammengefasst.

Besonders die Schwingungsbande der terminalen, isolierten Silanolgruppen bei 3740 cm^{-1} sowie die V=O-Valenzschwinung bei 1030 cm^{-1} sind für weitere Auswertung von Bedeutung. Die gemessenen Schwingungsbanden wurden in einem weiteren Schritt quantifiziert.

Quantitative Bandenzuordnung

Die Quantifizierung der einzelnen Schwingungsbanden erfolgt mittels Dekonvolution. Mit Hilfe von programmierter Makros in Excel VBA wird zunächst eine Basislinienkorrektur der einzelnen Spektren durchgeführt. Anschließend wird das Spektrum mittels Gauß- oder Lorentzfunktionen approximiert. Diese sind in Gleichung Gl. 5-11 und Gleichung Gl. 5-12 wiedergegeben:

$$\text{Gauß – Funktion: } y = \frac{A}{w * \sqrt{\frac{\pi}{2}}} * \exp\left(-\frac{2(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2}{w^2}\right) \quad \text{Gl. 5-11}$$

$$\text{Lorentz – Funktion: } y = \frac{A}{2\pi} * \left(\frac{w}{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2 + \left(\frac{w}{2}\right)^2} \right) \quad \text{Gl. 5-12}$$

In ersten Durchläufen wurden zunächst geeignete Startparameter ermittelt. Diese wurden für die abschließenden Quantifizierungen verwendet. Dabei wurde als Nebenbedingungen eine Abweichung von diesen für die Wellenzahl um $\pm 4\text{ cm}^{-1}$ und für die Halbwertsbreite um $\pm 20\%$ erlaubt. Eine Minimierung des Fehlerquadrats zwischen dem basislinienkorrigierten Spektrum und dem durch Gauß- oder Lorentzfunktionen erzeugten Spektrums wird mittels des Excel Solvers durchgeführt. In Abbildung 5-17 ist dies beispielhaft gezeigt.

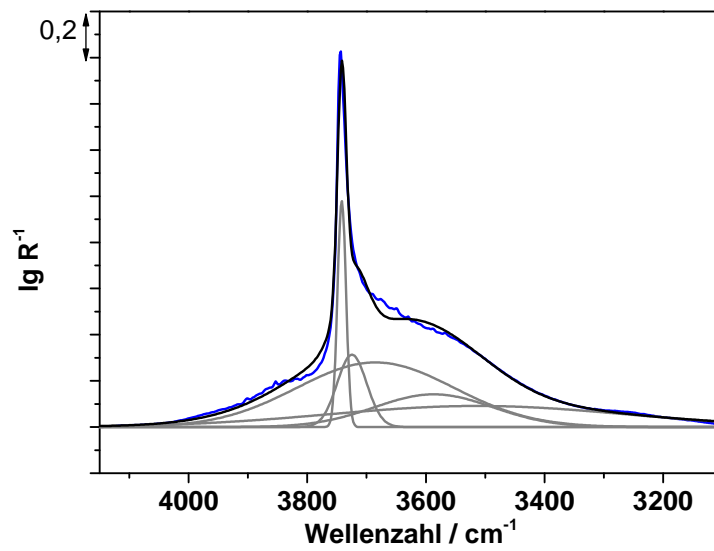


Abbildung 5-17: Beispiel eines Quantifizierung eines DRIFT-Spektrum mittels Makros und Excel Solver. Die einzelnen Gaußfunktionen (grau), sowie die Summe dieser (schwarz) und das Originalspektrum (blau) sind abgebildet.

6. Katalysatorpräparation und Charakterisierung

Grundsätzlich existieren zwei Arten von Katalysatoren: Vollkatalysatoren und geträgerte Katalysatoren. Träger kommen zur Anwendung, um die mechanische und thermische Stabilität zu verbessern sowie die Oberfläche zu erhöhen [Bon1991]. Vollkatalysatoren können beispielsweise durch Sprühtrocknung, Co-Fällung oder das Sol-Gel-Verfahren hergestellt werden. Geträgerte Katalysatoren werden z.B. durch Imprägnierung erhalten.

Es wurden sowohl geträgerte als auch ungeträgerte Katalysatoren hergestellt. Zunächst erfolgte die Präparation geträgerter Vanadium-, Antimon- und Vanadium-Antimon-Oxide. Außerdem wurden ungeträgerte Vanadium-Antimon-Oxide sowie Eisen-Molybdänoxide hergestellt (vgl. Abbildung 6-1). Als Trägermaterialien kamen Titandioxid, Zirkoniumoxid, Ceroxid, Aluminiumoxid, Kieselsäure und Magnesiumoxid zur Anwendung.

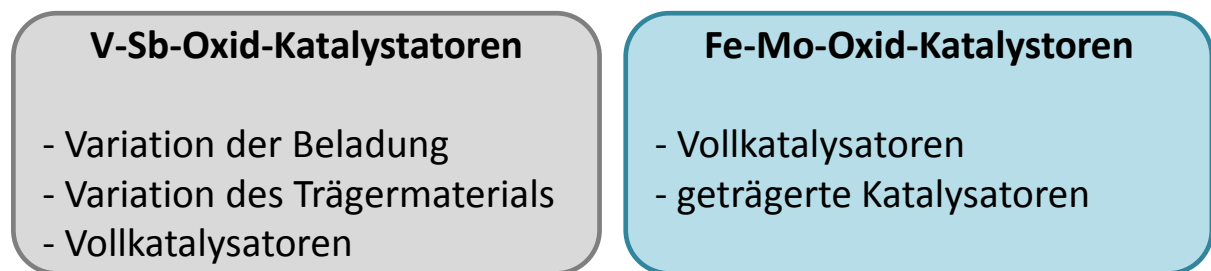


Abbildung 6-1: Strategie der Katalysatorpräparation.

Im Nachfolgenden soll zunächst auf die Herstellung von Vanadium-Antimon-Oxid-Katalysatoren eingegangen werden. Anschließend werden die eingesetzten Herstellungsverfahren für Eisen-Molybdän-Oxide erläutert. Danach wird auf die Charakterisierungsmethoden eingegangen.

6.1. Vanadium-Antimon-Oxid-Katalysatoren

Zur Herstellung von geträgerten Vanadium-Antimon-Oxid-Katalysatoren wurde das Incipient-Wetness-Verfahren eingesetzt. Außerdem wurden sprühgetrocknete Vollkatalysatoren präpariert. Auf diese Verfahren soll im Folgenden näher eingegangen werden.

6.1.1. Incipient-Wetness-Verfahren zur Herstellung von geträgerten V-Sb-Oxid-Katalysatoren

Das Incipient-Wetness-Verfahren stellt ein Verfahren zur Herstellung geträgerter Katalysatoren dar. Das Verfahren wird auch als trockene Imprägnierung bezeichnet, da der Katalysator keiner überschüssigen Flüssigkeit ausgesetzt wird. Das Volumen der Metallsalzlösung entspricht dabei dem Porenvolumen. Die gelösten Metallsalze befinden sich nach der Imprägnierung auf dem Trägermaterial. Dem imprägnierten Trägermaterial wird das

Lösemittel entzogen und der Precursor kann erneut imprägniert werden. Dies kann aufgrund von schwer löslichen Metallsalzen oder zur Aufbringung eines weiteren Metallsalzes, welches nicht im Lösemittel des anderen löslich ist, nötig sein. Anschließend erfolgt die Trocknung und Kalzinierung.

Bestimmung der Wasseraufnahme der einzelnen Trägermaterialien

Zunächst wurden die Porenvolumina der verwendeten Trägermaterialien bestimmt. Dies ist nötig, um das Lösungsmittelvolumen für die eigentliche Imprägnierung zu ermitteln. Die Zugabe des destillierten Wassers zu dem Trägermaterial erfolgte tropfenweise mittels Eppendorf-Pipette. Die Masse an Trägermaterial entsprach 5 g. Die ermittelten Porenvolumina sind in Tabelle 6-1 zusammengefasst.

Tabelle 6-1: Bestimmte Wasseraufnahme zur Imprägnierung der verwendeten Trägermaterialien

Trägermaterial	Porenvolumina V_p / ml g ⁻¹
TiO ₂	0,50
CeO ₂	0,38
ZrO ₂	0,15
Al ₂ O ₃	0,59
MgO	0,75
SiO ₂ (natürlich)	0,72
SiO ₂ (Fällung)	0,67
SiO ₂ (pyrogen)	0,94

Herstellung der Precursorlösung und Imprägnierung des Trägermaterials

Für die Herstellung der Precursorlösung wurde zunächst Ammoniummetavanadat (Acros, 99,5 % (g g⁻¹)) in Wasser gegeben (Einwaagen siehe Kapitel 10.5 im Anhang). Die Suspension wurde auf Siedetemperatur erhitzt, eine Minute bei dieser Temperatur gehalten und anschließend mit Oxalsäure-Dihydrat (Merck, z.A.) versetzt. Dabei wird Vanadium(V⁵⁺) durch Oxalsäure in wässriger saurer Lösung zu Vanadium(V⁴⁺) reduziert [Bru2001]. Durch die Zugabe von Oxalsäure kann die Löslichkeit des Ammoniumvanadats in Wasser erhöht werden.

Die erhaltene Lösung wurde zur Imprägnierung des Trägermaterials durch Zutropfen (Zeitdauer: 15 Minuten) verwendet. Dazu wurde zunächst die eine Hälfte der Lösung eingesetzt und nach einer Trocknung im Rotationsverdampfer wurde die andere zur zweiten Imprägnierung verwendet. Nach beiden Imprägnierungsschritten erfolgte eine Vortrocknung im Rotationsverdampfer für 20 Minuten bei einer Wasserbadtemperatur von 45 °C und bei

einem Druck von 45 mbar. Anschließend wurde der erhaltene Precursor über Nacht im Trockenschrank bei 40 °C getrocknet.

Im nächsten Schritt wurde Antimonpentachlorid (Acros, 99 % (g g⁻¹)) in Ethanol (Martin und Werner Mundo OHG, unvergällt) gelöst. Die Imprägnierung und Trocknung erfolgte analog der Imprägnierung mit Vanadium. Abschließend wurde der Precursor mit einer 10 %-igen (g g⁻¹) Ammoniaklösung behandelt.

Kalzination der Precursorverbindung

Der so erhaltene Precursor wird im Anschluss kalziniert. Hierzu kam der Ofenaufbau mit Drehrohr zur Anwendung, welcher in der Arbeit von Kunert beschrieben wurde [Kun2003]. Die Kalzinierung fand bei 600 °C für vier Stunden bei einer Aufheizrate von 2 K min⁻¹ unter Luft (Volumenstrom Luft: ~60 mL min⁻¹) statt.

Verwendete Trägermaterialien

Als Trägermaterialien wurden Aluminiumoxid (Sigma Aldrich), Ceroxid (Acros Organics), Zirkoniumoxid (Sigma Aldrich), Titanoxid (Sigma Aldrich), Magnesiumoxid (Fisher Scientific) und verschiedene Kieselsäuren eingesetzt. Die verwendeten Kieselsäuren waren Fällungskieselsäure, natürliche Kieselsäure und pyrogene Kieselsäure (zur Verfügung gestellt von der Firma Wacker).

6.1.2. Herstellung von V-Sb-Oxid-Vollkatalysatoren

Zur Herstellung von V-Sb-Oxid-Vollkatalysatoren wurden zwei unterschiedliche Strategien verfolgt. In Anlehnung an Landa-Cánovas et al. wurden Vanadiumpentoxid (Acros Organics, 99,6 % (g g⁻¹)) und Antimontrioxid (Aldrich, 99 % (g g⁻¹)) im Mörser miteinander verrieben und bei 800 °C unter Luft kalziniert [Lan2010].

Des Weiteren wurden V-Sb-Oxid-Vollkatalysatoren über Co-Fällung hergestellt. Dies geschah in Anlehnung an eine Präparationsvorschrift von Nilsson et al. [Nil1994a]. Hierzu wurde Antimontrioxid (Aldrich, 99 % (g g⁻¹)) zu einer auf 50 °C geheizten Lösung aus Ammoniummetavanadat (Acros, 99,5 % (g g⁻¹)) gegeben und für sieben Stunden am Rückfluss erhitzt. Die überschüssige Lösung wurde abgedampft und der zurückbleibende Feststoff bei 110 °C im Trockenschrank über Nacht getrocknet. Die Kalzination erfolgte bei 600 °C für vier Stunden mit einer Heizrate von 2 K min⁻¹.

6.2. Eisen-Molybdän-Oxid-Katalysatoren

Zunächst wurden verschiedene Präparationsstrategien für Eisen-Molybdän-Oxide aus der Literatur zusammengetragen und diese Katalysatoren hergestellt. Zu diesem Zweck wurden Co-Fällungen durchgeführt [Ale1977, Soa2001] und ein geträgerte Katalysator [Dia2008]

präpariert. Dadurch konnte ein für Vergleichszwecke geeigneter Katalysator gefunden werden.

Co-Fällung nach Alessandrini

Die Präparation erfolgte in Anlehnung an Alessandrini [Ale1977]. Zunächst wurde Ammoniumheptamolybdat-Tetrahydrat $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ der Firma Acros Organics in 300 mL Wasser unter Rühren gelöst. Anschließend erfolgt die Zugabe von Eisennitrat-Lösung, welche aus Eisennitrat-Nonahydrat $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ der Firma Acros Organics in 200 mL Wasser bestand ($\text{pH} = 1,3$). Mittels einer 10 %-igen Ammoniaklösung wurde der pH-Wert auf einen Wert von zwei erhöht. Die Suspension wurde für eine Stunde gerührt, anschließend abfiltriert und der Filterkuchen mit 400 mL Wasser gewaschen. Anschließend wurde dieser zweimal in 150 mL Wasser gegeben und für fünf Minuten gerührt und erneut abfiltriert. Diese Precursorverbindung wurde über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank (Fa. Heraeus) getrocknet. Nach dem Mörsern, erfolgte die Kalzinierung bei 450 °C für fünf Stunden bei einer Heizrate von 2 K min⁻¹ unter Luft. Der kalzinierte Feststoff weist eine gelbgrüne Farbe auf. Das Stoffmengenverhältnis von Molybdän zu Eisen betrug 3. Dieser Wert wird in der Literatur als Richtwert für industrielle Katalysatoren genannt [Soa2004].

Co-Fällung nach Soares

Die Co-Fällung nach Soares et al. erfolgt mittels einer Lösung aus Ammoniumheptamolybdat-Tetrahydrat (Firma Acros Organics) in 300 mL Wasser und einer Lösung aus Eisennitrat-Nonahydrat (Firma Acros Organics) in 200 mL Wasser [Soa2001]. Erstere wurde vorgelegt und die Eisennitrat-Lösung über einen Zeitraum von zwei Stunden langsam unter Rühren zugetropft. Anschließend wurde die Suspension auf 100 °C erhitzt und für 30 Minuten am Rückfluss gekocht. Der pH-Wert dieser Suspension betrug 1,3. Nach dem der Feststoff abfiltriert und mit 400 mL heißem Wasser gewaschen wurde, wurde dieser bei 120 °C im Trockenschrank (Firma Heraeus) über Nacht getrocknet. Die Kalzinierung erfolgte bei 475 °C für zehn Stunden unter Luft mit einer Aufheizrate von 2 K min⁻¹.

Geträgerte Eisen-Molybdän-Oxide nach Dias

Zur Herstellung von geträgerten Eisen-Molybdän-Oxiden wurde zunächst Ammoniumheptamolybdat-Tetrahydrat (Firma Acros Organics) und Eisennitrat-Nonahydrat (Firma Acros Organics) in 300 mL Wasser gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von Zitronensäure-Monohydrat. Die Lösung wurde auf 50 °C erhitzt. Nun wurde langsam das gemörserte Trägermaterial hinzu gegeben. Der entstandene Slurry wurde auf 90 °C erhitzt und unter Rühren wurde die verbleibende Flüssigkeit langsam verdampft. Die Trocknung

erfolgte über Nacht bei 120 °C im Trockenschrank (Firma Heraeus). Die Kalzinierung wurde bei 450 °C für fünf Stunden unter Luftatmosphäre mit einer Aufheizrate von 2 K min⁻¹ durchgeführt. Die Präparationsvorschrift wurde der Literatur entnommen [Dia2008].

6.3. Charakterisierungsmethoden

Die Charakterisierung der Katalysatoren erfolgte mittels der Bestimmung der BET-Oberfläche sowie mittels Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen. Außerdem wurden die Proben röntgendiffraktometrisch, mittels Ramanspektroskopie und XPS untersucht. Die hierfür verwendeten Apparaturen sollen im Nachfolgenden kurz vorgestellt werden.

6.3.1. REM-EDX

Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung erfolgte mit einem Rasterelektronenmikroskop der Fa. Zeiss vom Typ DSM 962 mit EDX-Einrichtung am Fachbereich Materialwissenschaft der TU Darmstadt. Hierfür werden die Proben auf handelsübliche Aluminiumprobenteller mit leitfähigem Klebepad aufgebracht und anschließend besputtert. Dazu wurde eine feine Goldschicht unter Anwendung eines Gerätes der Firma Edwards vom Typ Sputter Coater S150B auf die Probe aufgebracht. Die Schichtdicke betrug 100 nm. Die Aufnahmen wurden bei einer Spannung von 20 kV und einem Kathodenstrom von 70 μ A durchgeführt. Zusätzlich wurde für einige Proben die Zusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenspektrometrie (EDX-Analyse) ermittelt.

6.3.1. Stickstoff-Adsorption zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Die Bestimmung der Oberfläche erfolgte mit Hilfe der BET-Messung durch Stickstoffadsorption. Die Messungen wurden am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische Chemie der TU Darmstadt durchgeführt. Hierzu kam ein Gerät der Firma Quantachrome, Modell Autosorb 3B zur Anwendung. Die Proben wurden unter Vakuum 24 h auf 200 °C erhitzt und anschließend mit Helium gespült.

6.3.2. Röntgenbeugung

Die hergestellten Proben wurden mittels Röntgenbeugungsexperimenten hinsichtlich ihrer Festkörperstruktur untersucht. Dies wurde an einem Gerät des Typs StadP (Stoe & Cie, Darmstadt) mit Ge[111]-Monochromator, Dectris Mythen 1 K Detektor durchgeführt. Die Beugungsexperimente werden in Transmissionsgeometrie mit Cu-K₁-Strahlung

($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) am Eduard-Zintl-Institut der TU Darmstadt auf ebenen Probenträgern durchgeführt.

6.3.3. Raman

Von einzelnen Katalysatorproben wurden Raman-Spektren aufgenommen. Hierzu wurde ein Gerät des Typs Senterra der Firma Bruker verwendet. Dieses ist mit einem Objektiv des Typs LM PLFLN 20x der Firma Olympus ausgestattet. Außerdem wurde ein CCD Detektor und ein 1200er Gitter verwendet. Für die Untersuchungen wurden Laser der Wellenlänge 532 und 633 nm eingesetzt. Die Messeinstellungen sind in Tabelle 6-2 zusammengefasst.

Tabelle 6-2: Messeinstellungen der Raman-Messungen.

	Einstellung
Durchmesser Apertur / μm	50
Messzeit / s	20
Co-Additionen	3
Auflösung / cm^{-1}	3-5
Hintergrund	Kein Hintergrund

6.3.4. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Die Katalysator wurden zusätzlich mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht (Surface Science Laboratories Inc, SSX 100 ESCA). Die Anregung erfolgte mittels monochromatischer Al $K\alpha$ - Strahlung mit 9 kV und 10 mA. Als Messfleckengröße wurde 0.25 mm x 1.0 mm bzw. 0.15 mm x 0.8 mm gewählt. Die Bindungsenergien wurden mittels des Au $4f_{7/2}$ =48.0 eV und des Cu $2p_{3/2}$ = 932.67 eV Signals von Au- bzw. Cu-Folien kalibriert. Aufladungseffekte der Pulverproben wurden berücksichtigt, indem das 1s Signal auf 285.0 eV gesetzt wurde. Die verwendeten Einstellungen sind in Tabelle 6-3 dargestellt. Die Messungen wurden am Eduard-Zintl-Institut der TU-Darmstadt durchgeführt.

Tabelle 6-3: Messeinstellungen der XPS-Messungen.

	Einstellung für Übersichtsspektren	Einstellung für Bindungsspektren
Passenergie / eV	150	50
Auflösung/Channel /eV	0,16	0,054
Schrittweite/Messpunkt /eV	0,5	0,1
Neutralizer Energie /eV	0,5	0,5

7. Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Vanadium-Antimon-Oxid-Katalysatoren für die Partialoxidation von Methanol untersucht. Die Zusammensetzung der Katalysatoren wurde zunächst optimiert wobei der Schwerpunkt auf der Trägerung und den dadurch bedingten Wechselwirkungen mit der Aktivkomponente lag. Anschließend erfolgte der Vergleich mit Eisen-Molybdän-Oxiden. Hierbei wurde nicht nur die Ausbeute sondern insbesondere die Lebensdauer berücksichtigt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Folgenden dargestellt und diskutiert.

7.1. Trägerung von V-Sb-Oxiden

Zunächst wurde der Einfluss der Trägerung auf die Katalysatorperformance untersucht. Bei der Verwendung eines Trägermaterials kommt es zur Vergrößerung der BET-Oberfläche und zum Auftreten von Wechselwirkungen mit der Aktivkomponente. Beide Aspekte sollten herausgearbeitet werden.

Zu diesem Zweck wurden zwei ungeträgerte V-Sb-Oxide hergestellt (vgl. Kap. 6.1.2). Dies geschah mittels Fällung des Mischoxides und durch Verreiben der einzelnen Oxide (V_2O_5 und Sb_2O_3) im Mörser. Diese wurden mit auf pyrogener Kieselsäure geträgertes Vanadium-Antimon-Oxid verglichen. Geträgerte Vanadium-Antimon-Oxide wurden mittels Incipient-Wetness-Verfahren hergestellt ($VSb_2O_x@pyrogener\ Kieselsäure$). Vanadiumpentoxid und Diantimontrioxid wurden außerdem als Vergleichssubstanzen eingesetzt. Im Folgenden wird zunächst auf die Charakterisierung der eingesetzten Materialien eingegangen.

7.1.1. Charakterisierung der ungeträgerten V-Sb-Oxide

Die Charakterisierung der eingesetzten Materialien erfolgte anhand der spezifischen Oberfläche und mittels Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen (vgl. Kap. 6.3.1).

In Tabelle 7-1 sind die spezifischen Oberflächen der verwendeten Materialien zusammengefasst. Wie zu erwarten war, weist das geträgerte Vanadium-Antimon-Oxid eine hohe BET-Oberfläche von $149\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ auf. Alle anderen verwendeten Materialien besitzen deutlich geringere BET-Oberflächen im Bereich bis $5\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Die spezifische Oberfläche beider ungeträgerter Vanadium-Antimon-Oxide liegt trotz unterschiedlicher Präparationsmethoden

bei $4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Vanadiumpentoxid weist eine etwas höhere Oberfläche auf und Diantimontrioxid zeigt eine so geringe spezifische Oberfläche, dass diese unterhalb der Nachweisgrenze liegt.

Tabelle 7-1: BET-Oberflächen der ungeträgerten V-Sb-Oxide und einem auf pyrogener Kieselsäure geträgerten V-Sb-Oxid zum Vergleich.

Material	BET-Oberfläche/ $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$
V_2O_5	5
Sb_2O_3	<2
VSb_2O_x (gefällt)	4
VSb_2O_x (gemörsert)	4
VSb_2O_x @pyrogene Kieselsäure	149

Die präparierten Katalysatoren wurden zusätzlich mittels rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen charakterisiert (vgl. Kap. 6.3.1).

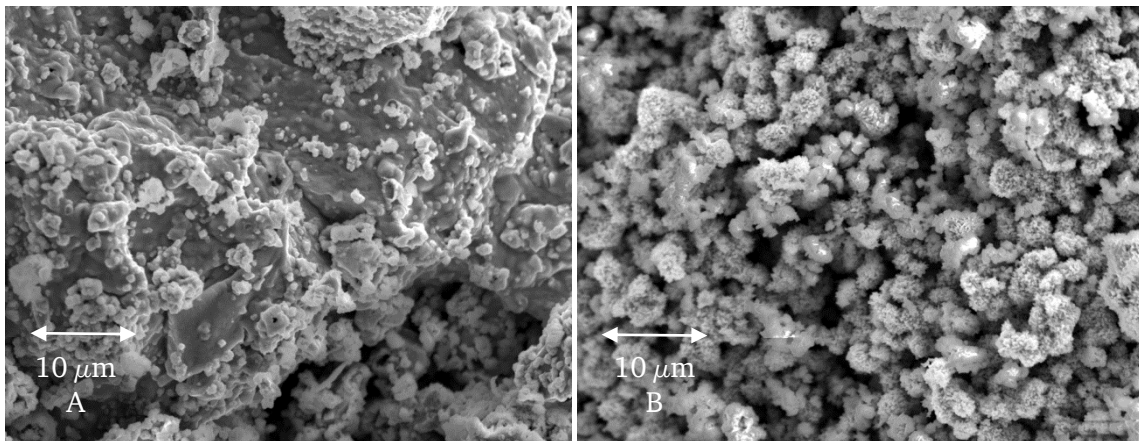


Abbildung 7-1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der ungeträgerten V-Sb-Oxid-Katalysatoren: A) VSb_2O_x gefällt (2000x) B) VSb_2O_x gemörsert (2000x).

Die verschiedenen Präparationstechniken der Vollkatalysatoren führen zu einer unterschiedlichen Morphologie der Katalysatoren (vgl. Abbildung 7-1). Im Fall des Katalysators, der durch die Verreibung von V_2O_5 mit Sb_2O_3 im Mörser und anschließender Kalzination hergestellt wurde, ergeben sich deutlich kleinere Partikel im Bereich zwischen 2 und $5 \mu\text{m}$ (vgl. Abbildung 7-1, B). Durch die Fällung des V-Sb-Oxides entstehen hingegen größere Agglomerate, die von kleineren Partikeln umgeben sind. Diese Agglomerate liegen im Bereich um die $100 \mu\text{m}$.

Die Bestimmung der vorliegenden Phasen des ungeträgerten Vanadium-Antimon-Oxides (gemörstert) erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie. Dies ist in Abbildung 7-2 dargestellt.

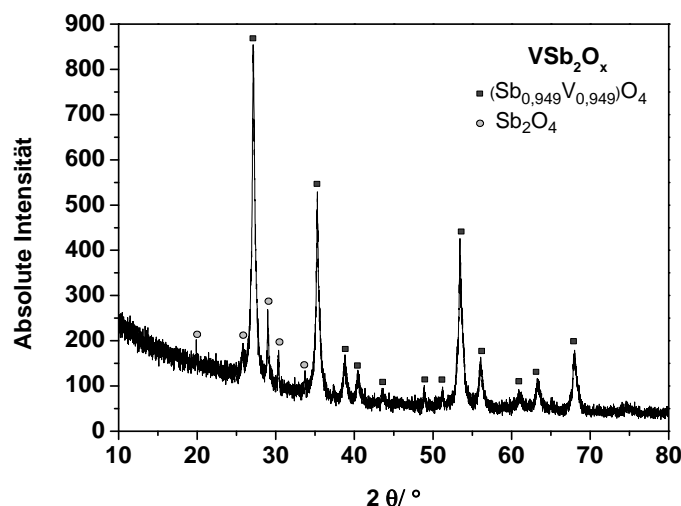


Abbildung 7-2: Röntgenbeugungsdiagramm der Katalysatorprobe VSb_2O_x gemörstert.

Dabei können sowohl Reflexe von Vanadium-Antimon-Oxid ($\text{Sb}_{0.949}\text{V}_{0.949}\text{O}_4$) als auch Reflexe von Sb_2O_4 nachgewiesen werden. Dadurch kann die Bildung eines Mischoxides bestätigt werden. Zusätzlich liegt Antimonoxid als Sb_2O_4 im Katalysator vor.

7.1.2. Temperaturprogrammierte Reduktionen mit Wasserstoff an ungeträgerten V-Sb-Oxid-Katalysatoren

Nach der Charakterisierung der spezifischen Oberfläche sowie der Oberflächengestalt und der Phasenzusammensetzung der ungeträgerten Vanadium-Antimon-Oxide wurde das Reduktionsverhalten mittels temperaturprogrammierter Reduktionen mit Wasserstoff untersucht.

Zunächst wurde der in der Literatur bekannte Reduktionsverlauf von Vanadumpentoxid reproduziert. In Abbildung 7-3 wurde zur besseren Übersicht die erste Ableitung des TG-Signals (DTG) gegen die Temperatur aufgetragen.

Vanadium(V^{5+}) wird während des Prozesses zu Vanadium(V^{4+}) und schließlich zu Vanadium(V^{3+}) reduziert [Cha2003]. Diese Reduktionen durchlaufen bei 661, 704 und 748 °C Maxima.

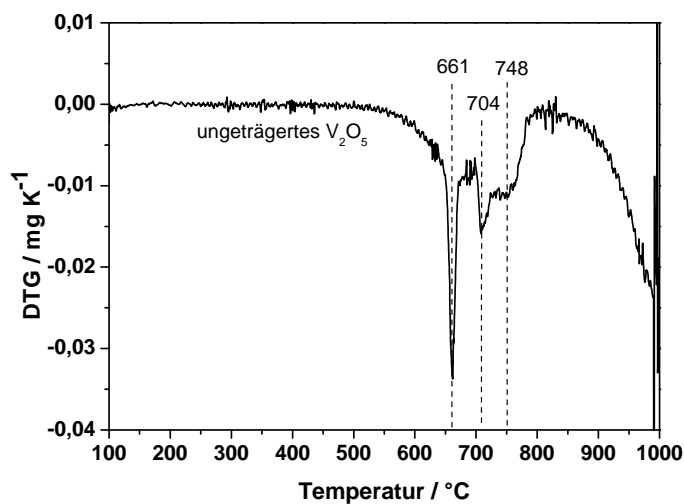


Abbildung 7-3: TP-Reduktion mit Wasserstoff von V_2O_5 (5 % ($L L^{-1}$) Wasserstoff, Heizrate $10 K min^{-1}$, Gesamtvolumenstrom: $50 mL min^{-1}$, Voroxidation 6 % ($L L^{-1}$) Sauerstoff, 30 min, Einwaage 22,5 mg).

Anschließend wurde kalziniertes Diantimontrioxid (Sb_2O_3) hinsichtlich seiner Reduzierbarkeit untersucht. Eine Abnahme der Masse ist ab 550 °C zu beobachten (Abbildung 7-4). Es ist bekannt, dass Sb_2O_3 ab Temperaturen von 650 °C sublimiert [Mer2014].

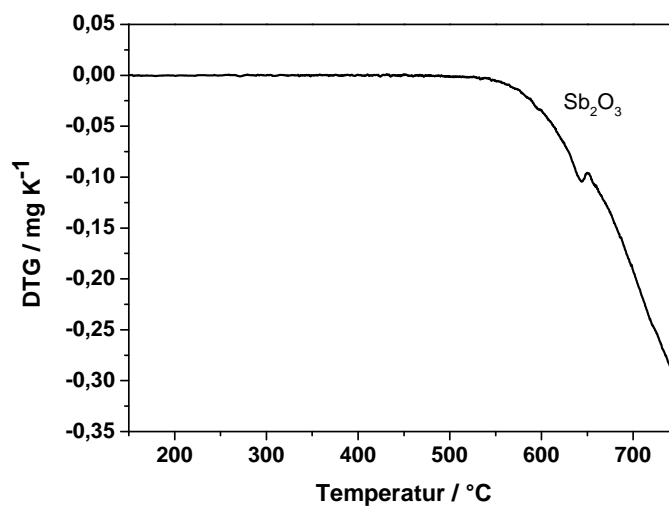


Abbildung 7-4: TP-Reduktion mit Wasserstoff von Sb_2O_3 kalziniert ((5 % ($L L^{-1}$) Wasserstoff, Heizrate $10 K min^{-1}$, Gesamtvolumenstrom: $50 mL min^{-1}$, Voroxidation 6 % ($L L^{-1}$) Sauerstoff, 30 Min, Einwaage 50 mg).

Die Massensabnahme ist sehr deutlich und liegt bei 24 mg im Temperaturbereich bis 750 °C . Es ist auch ein Anstieg des DTA-Signals zu verzeichnen, was auf einen endothermen Prozess hindeutet (siehe Anhang). Die Sublimation des Diantimontrioxids ist hier wahrscheinlich.

In einem weiteren Schritt wurde das Bulk-Vanadium-Antimon-Oxid (VSb_2O_x gemörst) mit Wasserstoff temperaturprogrammiert reduziert. Dabei ist besonders auffällig, dass eine Massenabnahme erst bei hohen Temperaturen einsetzt (Onset-Temperatur: 680 °C mit Maximum bei 727 °C). Damit liegt diese höher als für Vanadiumpentoxid und ebenfalls höher als für Diantimontrioxid.

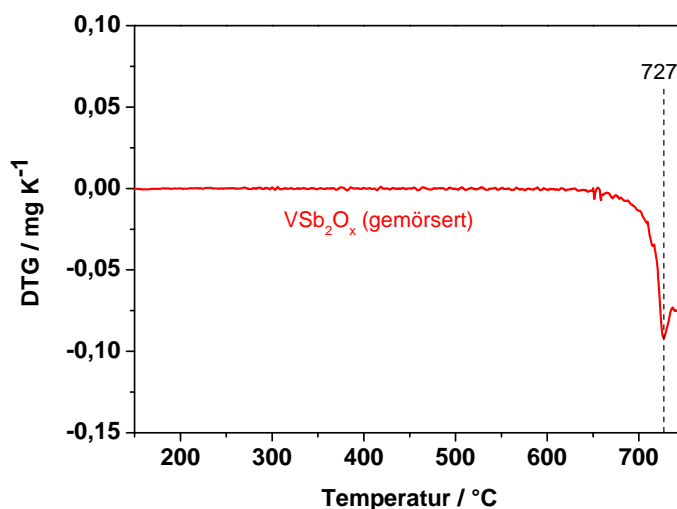


Abbildung 7-5: TP-Reduktion mit Wasserstoff von VSb_2O_x (gemörst) (5 % (L L^{-1}) Wasserstoff, Heizrate 10 K min^{-1} , Gesamtvolumenstrom: 50 mL min^{-1} , Voroxidation 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff, 30 min, Einwaage 13 mg).

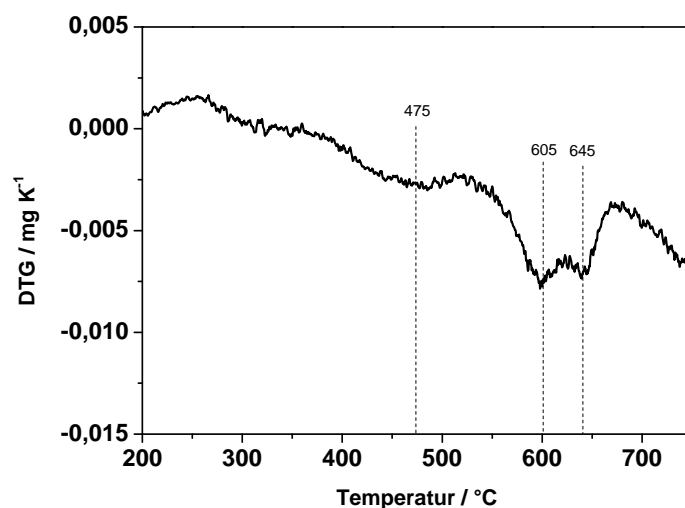


Abbildung 7-6: TP-Reduktion mit Wasserstoff von VSb_2O_x @pyrogener Kieselsäure (5 % (L L^{-1}) Wasserstoff, Heizrate 10 K min^{-1} , Gesamtvolumenstrom: 50 mL min^{-1} , Voroxidation 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff, 30 min, Einwaage 50 mg).

Durch die Trägerung auf Kieselsäure (vgl. Abbildung 7-6) finden Reduktionen bei niedrigeren Temperaturen statt. Die Einwaagen von ungeträgertem VSb_2O_x und auf pyrogener Kieselsäure geträgertem VSb_2O_x entsprechen der gleichen Aktivkomponentenmasse.

Bei der Verwendung von geträgertem VSb_2O_x finden Reduktionen im für die Selektivoxidation bevorzugten Temperaturbereich von bis zu 500 °C statt. Es kann aus diesen Ergebnissen geschlossen werden, dass die Trägerung das Mischoxid bzgl. Wasserstoff aktiviert ist.

7.1.3. Temperaturprogrammierte Reaktionen der ODH von Methanol zu Formaldehyd an geträgerten und ungeträgerten V-Sb-Oxid-Katalysatoren

Temperaturprogrammierte Reaktionen mit Methanol (4 % (L L^{-1})) und Sauerstoff (3 % (L L^{-1})) wurden nach einer Voroxidation mit Sauerstoff (6 % (L L^{-1})) 30 Minuten, 400 °C durchgeführt. Dabei wurde ein Temperaturbereich von 150 bis 500 °C mit einer Heizrate 10 K min^{-1} bei einem Gesamtvolumenstrom von 50 mL min^{-1} untersucht. Von den einzelnen Katalysatoren wurden jeweils 13 mg Aktivkomponente eingewogen. Dies entspricht einer Gesamteinwaage von 50 mg für geträgertes V-Sb-Oxid.

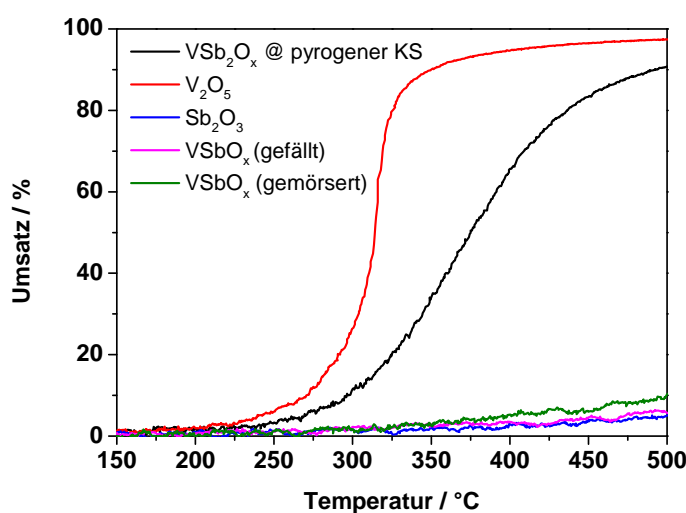


Abbildung 7-7: Umsatz an Methanol der TPRkt von V_2O_5 , VSb_2O_x @pyrogener Kieselsäure, VSb_2O_x (gefällt), VSb_2O_x (gemörsert) und Sb_2O_3 (4 % (L L^{-1})) Methanol, 3 % (L L^{-1}) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen Aktivkomponente 13 mg).

Der Umsatz der ungeträgerten Katalysatoren und des Antimonoxides (Sb_2O_3) sind bei der gewählten Einwaage mit <10 % sehr gering. Durch eine Erhöhung der Einwaage auf 50 mg konnte nachgewiesen werden, dass kein nennenswerten Umsatz von Methanol (<10 %) im gesamten Temperaturbereich bei der Verwendung von Sb_2O_3 erfolgt (siehe Anhang). Die ungeträgerten Katalysatoren erreichen jedoch bei einer Massenerhöhung auf 50 mg einen maximalen Umsatz von 63 % (vgl. Abbildung 7-12).

Mit Vanadiumpentoxid können sehr hohe Umsätze erzielt werden. Bei einer Temperatur von 350 °C wird bereits ein Umsatz von 90 % erreicht. Zum Vergleich liegt dieser für ein auf pyrogener Kieselsäure geträgertes V-Sb-Oxid bei identischer Temperatur bei 35 %.

Die entsprechenden Ausbeuten sind in Abbildung 3-1 dargestellt. Die maximale Ausbeute an Formaldehyd liegt für Vanadiumpentoxid bei 69 %. Diese wird nur in einem schmalen Temperaturfenster von wenigen Grad Celsius bei 320 °C erreicht. Bei höheren Temperaturen wird Methanol in immer größeren Mengen totaloxidiert. So liegt die Ausbeute bei 500 °C nur noch bei 25 %. Für den auf pyrogene Kieselsäure geträgerten V-Sb-Oxid-Katalysator werden ebenfalls Ausbeuten von 69 % bis zu 74 % in einem Temperaturbereich zwischen 430 und 500 °C erreicht. Damit ist das Temperaturfenster hoher Ausbeuten deutlich größer. Dies ist vor allem für eine industrielle Anwendung von Vorteil, da hierdurch die Reaktion über einen großen Temperaturbereich mit gleichbleibender Ausbeute betrieben werden kann.

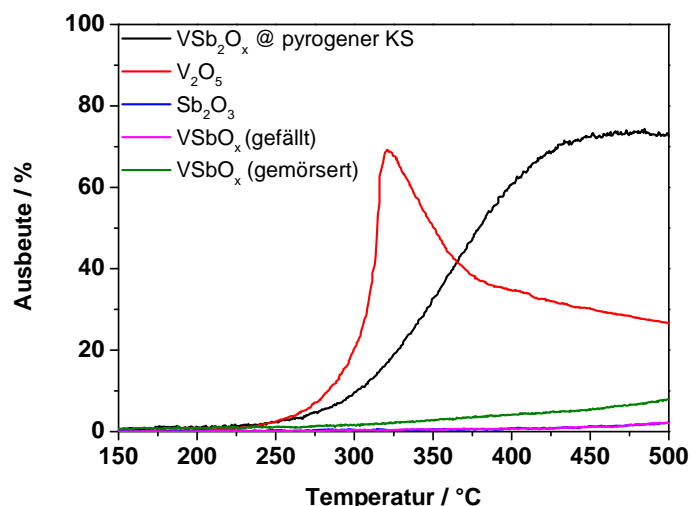


Abbildung 7-8: Ausbeuten an Formaldehyd der TPRkt an V_2O_5 , VSb_2O_x @pyrogener Kieselsäure, VSb_2O_x (gefällt), VSb_2O_x (gemörst) und Sb_2O_3 (4 % (L L^{-1}) Methanol, 3 % (L L^{-1}) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen Aktivkomponente 13 mg).

Aufgrund der Abhängigkeit der Selektivität vom Umsatz kann nur bei gleichem Umsatz beurteilt werden, ob die Zugabe eines Zweitmetalloxids und/oder Trägerung des Katalysators zu einer Selektivitäts- und somit Ausbeuteerhöhung führt. Ein weiterer Grund für eine Umsatzsteigerung kann eine höhere spezifische Oberfläche des geträgerten Materials sein. Um dies beurteilen zu können, müssen die Ausbeuten der Katalysatoren bei gleichem Umsatz betrachtet werden.

Zu diesem Zweck wurden Katalysatormassenvariationen von V_2O_5 , geträgertem V-Sb-Oxid und V-Sb-Oxid (gefällt) durchgeführt. Zunächst sollen die Massenvariationen des geträgertem V-Sb-Oxid und des V_2O_5 vorgestellt werden.

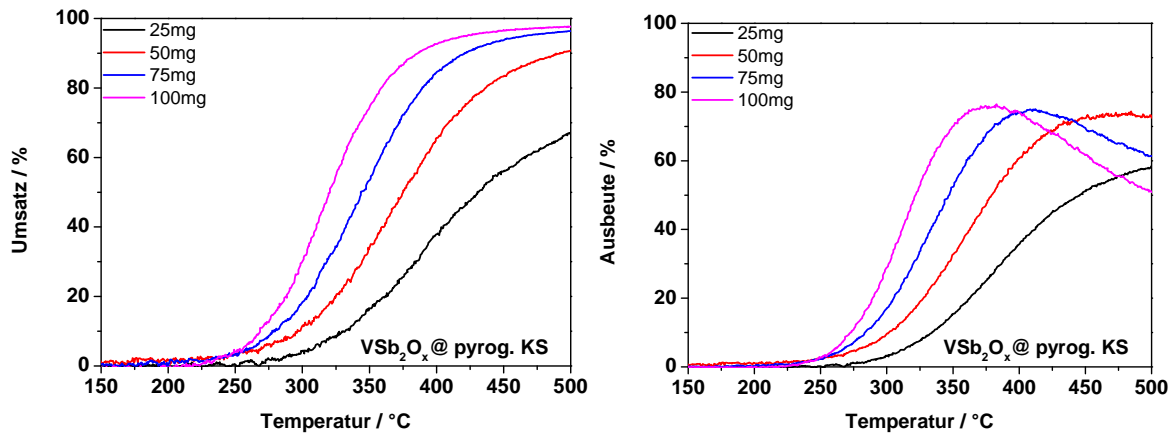


Abbildung 7-9: Umsatz an Methanol und Ausbeute an Formaldehyd der TPRkt an VSb_2O_x @pyrogener Kieselsäure, (4 % ($L L^{-1}$) Methanol, 3 % ($L L^{-1}$) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom $50 mL min^{-1}$, Heizrate $10 K min^{-1}$, Einwaagen zwischen 25 und 100 mg).

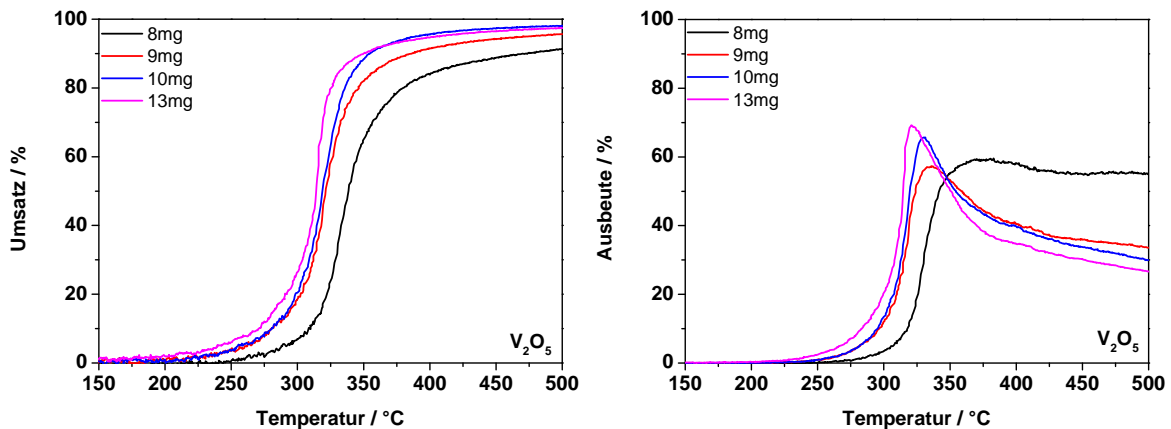


Abbildung 7-10: Umsatz an Methanol und Ausbeute an Formaldehyd der TPRkt an V_2O_5 , (4 % ($L L^{-1}$) Methanol, 3 % ($L L^{-1}$) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom $50 mL min^{-1}$, Heizrate $10 K min^{-1}$, Einwaagen zwischen 8 und 13 mg).

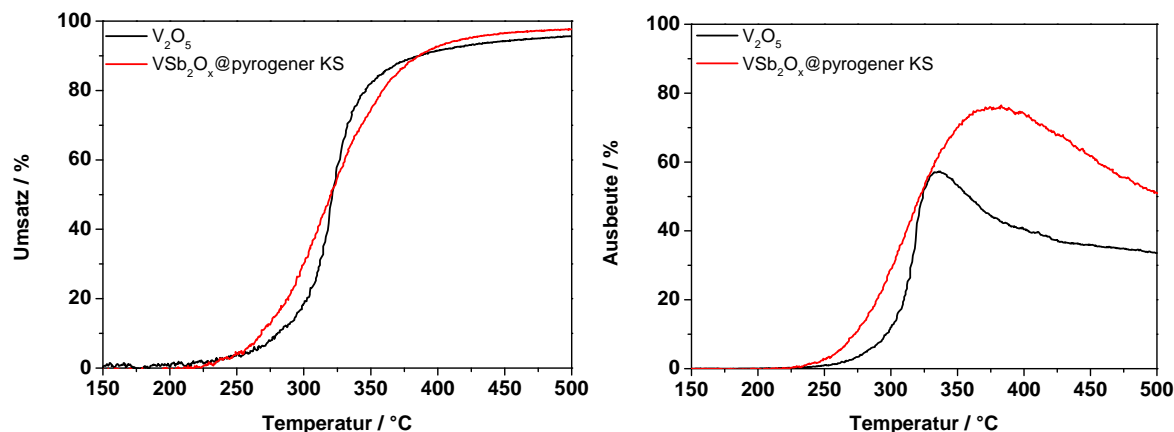


Abbildung 7-11: Umsatz an Methanol und Ausbeute an Formaldehyd der TPRkt an V_2O_5 im Vergleich zu auf pyrogener Kieselsäure geträgertem V-Sb-Oxid, (4 % ($L L^{-1}$) Methanol, 3 % ($L L^{-1}$) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 $mL min^{-1}$, Heizrate 10 $K min^{-1}$, Einwaage V_2O_5 : 9 mg und VSb_2O_x @pyrogener KS: 100mg).

Durch die Katalysatormassenvariation konnten annähernd gleiche Umsatzverläufe erzielt werden (siehe linke Seite in Abbildung 7-11). Aus der Abbildung der dazugehörigen Ausbeute ist ersichtlich, dass bei gleicher Aktivität die Ausbeute ab 320 °C bei der Verwendung von auf pyrogener Kieselsäure geträgertem VSb_2O_x gesteigert wird. Vanadiumpentoxid neigt bei Temperaturen über 375 °C im Gegensatz zu auf Kieselsäure geträgertem V-Sb-Oxid vermehrt zur Totaloxidation. Um den Einfluss genauer zu betrachten, wurden weitere Versuche mit auf pyrogener Kieselsäure geträgertem Vanadiumoxid durchgeführt. Diese sind in Kapitel 7.2 aufgeführt.

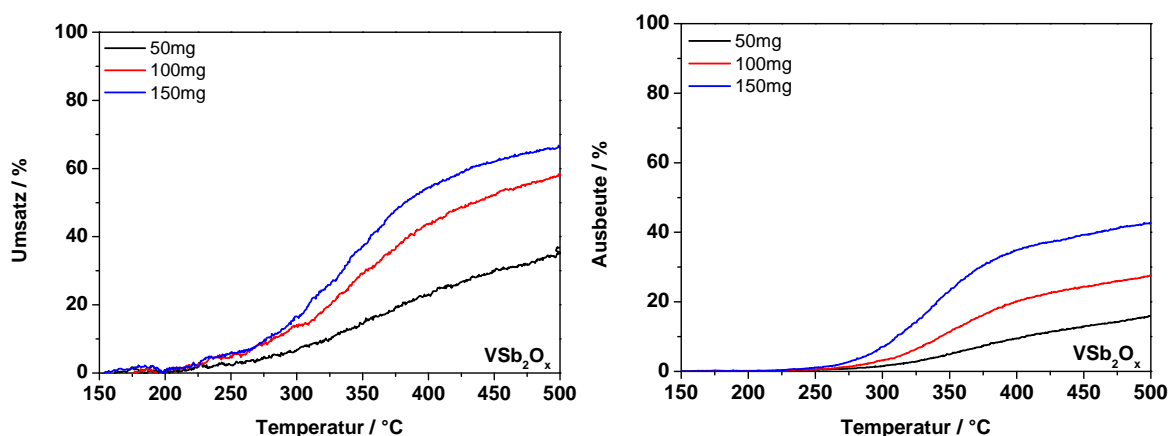


Abbildung 7-12: Umsatz an Methanol und Ausbeute an Formaldehyd der TPRkt an VSb_2O_x , (4 % ($L L^{-1}$) Methanol, 3 % ($L L^{-1}$) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 $mL min^{-1}$, Heizrate 10 $K min^{-1}$, Einwaagen zwischen 50 und 150 mg).

Der Frage des Einflusses der Trägerung des V-Sb-Oxides wurde mit Hilfe einer Massenvariation des VSb_2O_x -Vollkatalysators nachgegangen. Die Massenvariation des Vollkatalysators ist in Abbildung 7-12 dargestellt.

Für die Massenvariation wurde die Einwaage des Vollkatalysators VSb_2O_x zwischen 50 und 150 mg variiert. Eine höhere Einwaage war aufgrund des Druckverlustes über die Katalysatorschüttung nicht möglich. Die Einwaage von 150 mg ergibt eine Umsatzkurve, die im Temperaturbereich bis 375 °C mit der bei einer Einwaage von 25 mg an auf pyrogener Kieselsäure geträgerten V-Sb-Oxid übereinstimmt. Jedoch laufen die Umsatzkurven bei höheren Temperaturen immer stärker auseinander (Abbildung 7-13).

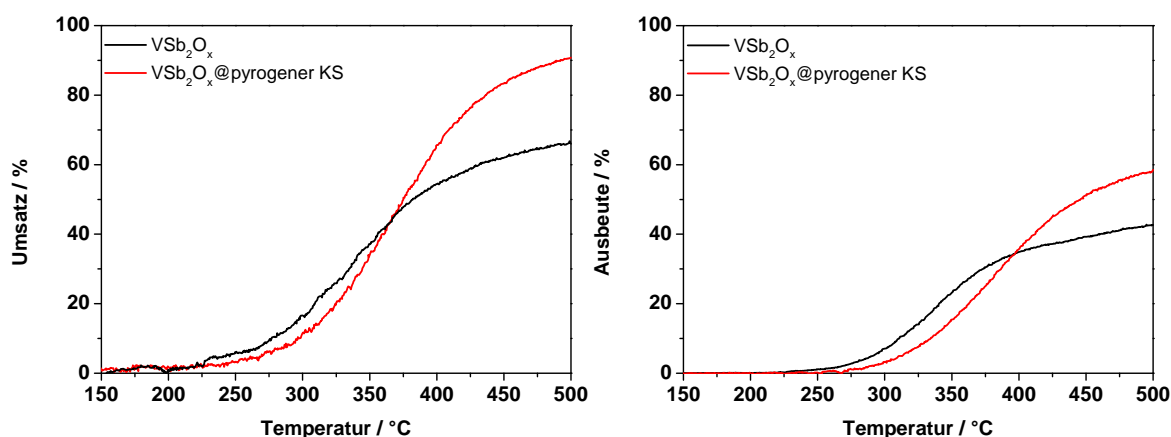


Abbildung 7-13: Umsatz an Methanol und Ausbeute an Formaldehyd der TPRkt an VSb_2O_x im Vergleich zu auf pyrogener Kieselsäure geträgertem V-Sb-Oxid, (4 % (L L^{-1}) Methanol, 3 % (L L^{-1}) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaage VSb_2O_x : 150 mg und VSb_2O_x @pyrogener KS: 25mg).

Der Vergleich der Ausbeute bei annähernd gleichem Umsatzkurven von geträgertem und ungeträgertem VSb_2O_x zeigt, dass der Verlauf der Ausbeutekurven dem Verlauf der Umsatzkurven entspricht. Jedoch ergibt die deutlich höhere BET-Oberfläche ($149 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ im Vergleich zu $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), die durch die Trägerung bedingt ist, eine höhere Aktivität und somit höhere Ausbeute bei gleicher Aktivkomponentenmasse (vgl. Abbildung 7-7 und Abbildung 7-8). Die Trägerung beeinflusst die Selektivität nicht.

7.1.4. Zusammenfassung

Vanadium-Antimon-Oxide wurden geträgert als auch ungeträgert bezüglich ihres Umsatz- und Selektivitätsverhaltens für die Methanoloxidation untersucht.

Tabelle 7-2: Zusammenfassung des Vergleichs von geträgerten und ungeträgerten Katalysatoren mittels Katalysatormassenvariation bei gleichen Umsatzverläufen.

Performance			
	Ungeträgert		Geträgert
	Ausbeute / %		Ausbeute / %
V-Sb-Oxid	43	V-Sb-Oxid	58
V-Oxid	57	V-Sb-Oxid	75
S-Oxid	Inert	V-Sb-Oxid	-

Der Vergleich von ungeträgerten und geträgerten V-Sb-Oxiden zeigt, dass durch die Trägerung eine gesteigerte Aktivität erzielt wird. Dies ist auf die höhere Oberfläche zurückzuführen.

Sb₂O₃ weist lediglich Umsätze kleiner zehn Prozent an Methanol auf d.h. es ist inert bzgl. der Selektivoxidation von Methanol im relevanten Temperaturbereich zwischen 200 und 500 °C.

Vanadiumpentoxid ist im Gegensatz zu Diantimontrioxid sehr aktiv und setzt Methanol um. Durch eine Katalysatormassenvariation von V₂O₅ und VSb₂O_x@pyrogener Kieselsäure konnte gezeigt werden, dass bei gleichem Umsatzverlauf bei Verwendung von V₂O₅ eine geringere Ausbeute erzielt wird. Außerdem ist der Temperaturbereich hoher Ausbeuten (Y = 57 %) sehr gering (335°C±2 °C).

Besonders der Ausbeuteunterschied von geträgerten V-Sb-Oxiden auf Kieselsäuren zu Vanadiumpentoxid wirft die Frage nach der Rolle des Antimons und des Vanadiums in geträgerten V-Sb-Oxiden auf. Dieser Frage soll im Folgenden nachgegangen werden.

7.2. Die Rolle des Vanadiums und Antimons in geträgerten V-Sb-Oxiden

Im folgenden Kapitel wird der Einfluss von Vanadium und Antimon in geträgerten Vanadium-Antimon-Oxiden genauer betrachtet. Zu diesem Zweck wurde die Zusammensetzungen und Beladungen der Katalysatoren variiert.

7.2.1. Charakterisierung der Katalysatoren mit unterschiedlichen Zusammensetzungen der V-Sb-Oxide

Die hergestellten Katalysatoren sind in Tabelle 7-3 mit den jeweiligen spezifischen Oberflächen aufgeführt.

Tabelle 7-3: BET-Oberflächen der geträgerten V-Sb-Oxide mit unterschiedlicher Zusammensetzung.

Material	V ₂ O ₅ - Gehalt /% (g g ⁻¹)	Sb ₂ O ₅ - Gehalt /% (g g ⁻¹)	BET- Oberfläche / m ² g ⁻¹
V _{0,2} SbO _x @ pyrogener Kieselsäure	2	20	155
V _{0,3} SbO _x @ pyrogener Kieselsäure	3	20	140
V _{0,4} SbO _x @ pyrogener Kieselsäure	4	20	153
V _{0,5} SbO _x @ pyrogener Kieselsäure	6	20	149
V _{0,7} SbO _x @ pyrogener Kieselsäure	8	20	150
VO _x @ pyrogener Kieselsäure	6	0	191
VSb _{0,5} O _x @ pyrogener Kieselsäure	6	5	164
VSbO _x @ pyrogener Kieselsäure	6	10	149
VSb ₃ O _x @ pyrogener Kieselsäure	6	30	146
SbO _x @ pyrogener Kieselsäure	0	20	180

Es ist ersichtlich, dass sowohl geträgertes Antimonoxid als auch geträgertes Vanadiumoxid eine vergleichsweise hohe BET-Oberfläche von 180 und 191 m²g⁻¹ aufweisen. Die spezifische Oberfläche nimmt durch die Zugabe eines Zweitmetalls ~30 - 40 m²g⁻¹ ab. Somit weisen alle Mischoxide geringere Oberflächen mit ca. 150 m²g⁻¹ auf.

Zur weiteren Charakterisierung wurden ex-situ-DRIFTS-Messungen durchgeführt. Hierfür wurden die Katalysatoren auf 175 °C aufgeheizt und die Proben gegen Kaliumbromid als Referenzmaterial vermessen.

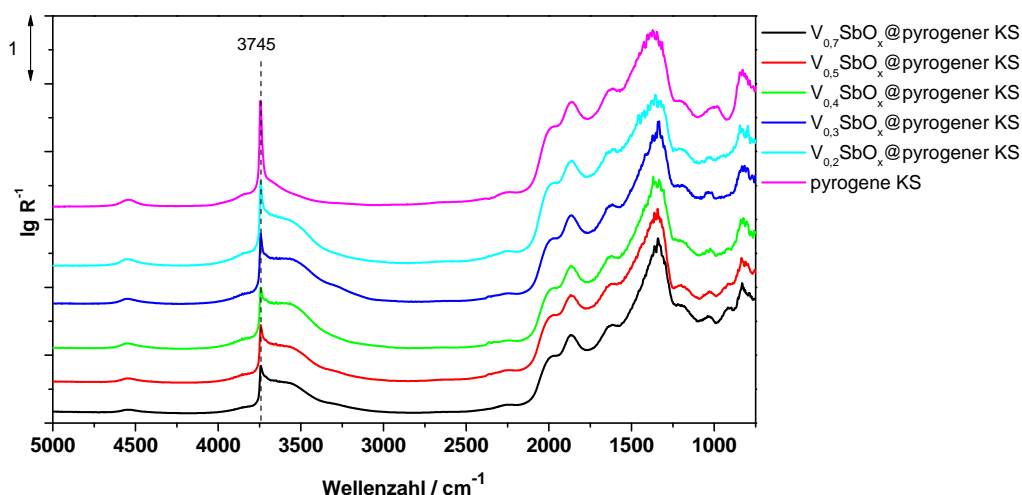


Abbildung 7-14: DRIFT-Spektren von geträgerten V-Sb-Oxid-Katalysatoren mit steigendem Vanadiumgehalt bei einer Temperatur von 175 °C (Hintergrund: KBr).

In Abbildung 7-14 sind DRIFT-Spektren von Katalysatoren mit steigendem Vanadiumgehalt dargestellt. Die Schwingungsbande bei 3745 cm⁻¹ nimmt mit steigendem Vanadiumgehalt der Vanadium-Antimon-Oxide ab. Zur Verdeutlichung wurde der Bereich der OH-Schwingungen mittels Gaußfunktionen approximiert (vgl. Kap.5.3) und das Bandenintegral gegen den Vanadiumgehalt (in Massenprozent) aufgetragen. Dies ist in Abbildung 7-15 für Katalysatoren auf pyrogenem Kieselsäureträger dargestellt. Aus dieser Auftragung geht hervor, dass eine Reduktion der isolierten, terminalen Silanolgruppen stattfindet.

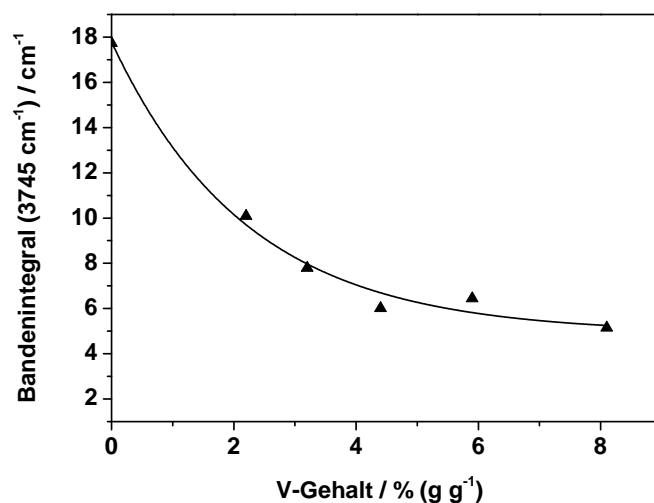


Abbildung 7-15: Bandenintegral der terminalen, isolierten Silanolgruppe bei 3745 cm⁻¹ in Abhängigkeit des Vanadiumgehalts von V_xSb_{1-x}O₃@pyrogener Kieselsäure mit einem konstanten Sb₂O₅-Gehalt von 20 % (g g⁻¹).

Diese Reduktion der OH-Dichte an Silanolgruppen lässt sich auf die Verankerung des Vanadiumoxids an diesen erklären und wurde auch für geträgerte Vanadiumoxide gefunden [Liu2003, Liu2006].

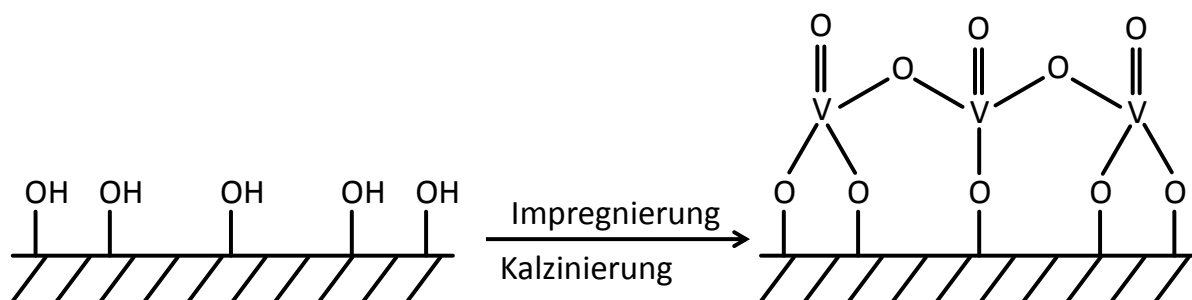


Abbildung 7-16: Verankerung der Vanadiumspezies an der Oberfläche des Trägermaterials

Mit steigendem Vanadiumgehalt ist nur noch eine geringfügige Abnahme der Silanolgruppen zu verzeichnen. Die Anzahl der Silanolgruppen läuft asymptotisch gegen einen Grenzwert. Dies lässt sich wie folgt erklären: Zunächst findet eine OH-Gruppen-Reduktion statt. Jedoch sind nicht alle spektroskopisch erfassten OH-Gruppen für die Verankerung zugänglich. Weitere OH-Gruppen können z.B. im Bulk vorhanden sein. Zusätzlich bilden sich oligomere und polymere Vanadiumoxide aus. Dabei kann auch Vanadiumpentoxid entstehen.

Auch die Katalysatoren mit steigendem Antimongehalt wurden mittels DRIFT-Spektroskopie untersucht. Für diese Katalysatoren bleibt die OH-Gruppen-Dichte mit steigendem Antimongehalt konstant.

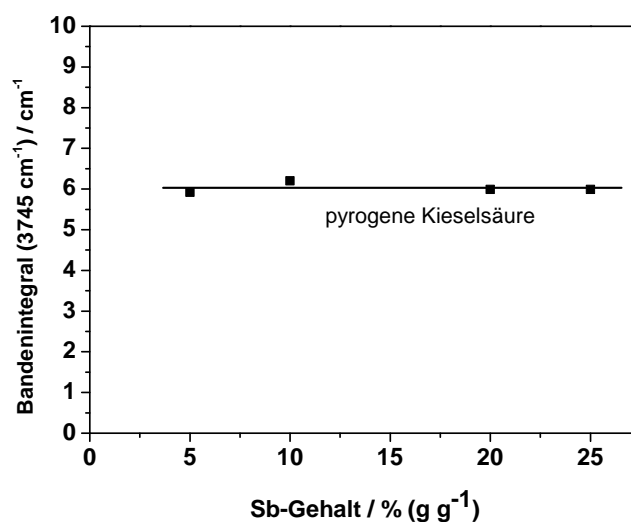


Abbildung 7-17: Bandenintegral der terminalen, isolierten Silanolgruppe bei 3745 cm⁻¹ in Abhängigkeit des Antimongehalts von V_aSb_bO_x@pyrogene Kieselsäure mit einem konstanten V₂O₅-Gehalt von 6 % (g g⁻¹).

Diese Beobachtungen lassen in Zusammenhang mit den XRD-Messungen der ungeträgerten Vanadium-Antimonoxide darauf schließen, dass Vanadium-Spezies an den OH-Gruppen der Oberfläche verankern. Ist Vanadium-Oxid vorhanden, bilden sich polymere Vanadium-Spezies und schließlich kristallines V_2O_5 aus. Die Zugabe von Sb-Oxid in Anwesenheit von Vanadium führt nicht zu einer Verankerung der Antimonspezies am Trägermaterial. Antimon kann jedoch mit Vanadium eine Rutilphase ausbilden (vgl. XRD des ungeträgerten V-Sb-Oxides Abbildung 7-2). Es bildet sich ein Mischoxid aus, bei welchem lediglich Vanadium an das Trägermaterial mittels Sauerstoffatomen verbunden ist. Antimon wird zwischen den Vanadium-Oxiden eingebaut, sodass -V-O-Sb-O-V-Struktureinheiten entstehen. Dadurch werden die Vanadium-Atome voneinander separiert („site isolation“).

7.2.2. Temperaturprogrammierte Reduktionen

In einem weiteren Schritt wurden die geträgerten Vanadium-Antimon-Oxide mit unterschiedlicher Zusammensetzung hinsichtlich ihrer Reduzierbarkeit gegenüber Wasserstoff untersucht. Dazu wurden jeweils 50 mg eingewogen und zunächst einer Voroxidation unterzogen. Anschließend erfolgte die Reduktion mit 5 % ($L L^{-1}$) Wasserstoff in Argon im Temperaturbereich von 150 bis 750 °C (siehe Abbildung 7-18). Eine detaillierte Versuchsbeschreibung findet sich in Kapitel 5.1.

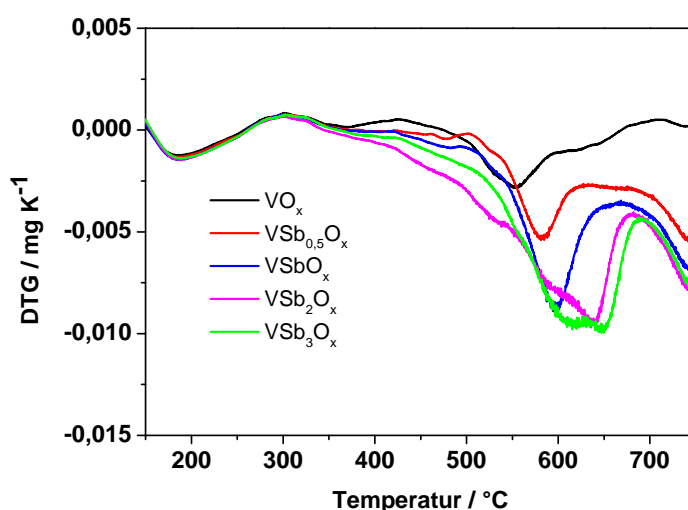


Abbildung 7-18: Temperaturprogrammierte Reduktionen mit Wasserstoff für Vanadium-Antimon-Oxide auf pyrogener Kieselsäure geträgert mit unterschiedlicher Zusammensetzung (Voroxidation: 400 °C, 30 Minuten, 6 % ($L L^{-1}$) Sauerstoff, Reduktion: Heizrate 10 K min^{-1} , 5 % ($L L^{-1}$) Wasserstoff, Endtemperatur 750 °C, Einwaage jeweils 50 mg).

Zunächst wurde bei gleichbleibendem Vanadiumoxidgehalt von 6 % (g g⁻¹) der Antimonoxidgehalt zwischen 0 und 30 % (g g⁻¹) variiert. In Abbildung 7-18 wird deutlich, dass durch die Zugabe von Antimon eine Verschiebung der Maxima der Reduktion mit Wasserstoff zu höheren Temperaturen stattfindet. Das Maximum der Reduktion, das bei einem geträgerten Vanadium-Oxid bei 550 °C liegt, verschiebt sich zu Temperatur von 600-650 °C für ein geträgertes VSb₃O_x. Jedoch steigt das Integral der Reduktionen mit steigendem Antimongehalt und somit nimmt die Quantität der Reduktion mit steigendem Antimongehalt zu.

Durch weitere Messungen mit geträgerten Vanadium-Antimon-Oxiden sollte der Einfluss der Zugabe von Vanadium-Oxid geprüft werden. Hierzu wurden Vanadium-Antimon-Oxide mit einem Gehalt von 20 % (g g⁻¹) Antimonoxid und einem Gehalt an Vanadiumoxid zwischen 0 und 8 % (g g⁻¹) präpariert.

Die Zunahme des Vanadium-Gehalts führt zu einer Verschiebung der Reduktionspeaks zu geringeren Temperaturen (vgl. Abbildung 7-19). Das Maximum bei 680 °C, für ein geträgertes Vanadium-Antimon-Oxid der Zusammensetzung V_{0,2}SbO_x, wird für die Zusammensetzung V_{0,5}SbO_x zu 620 °C verschoben.

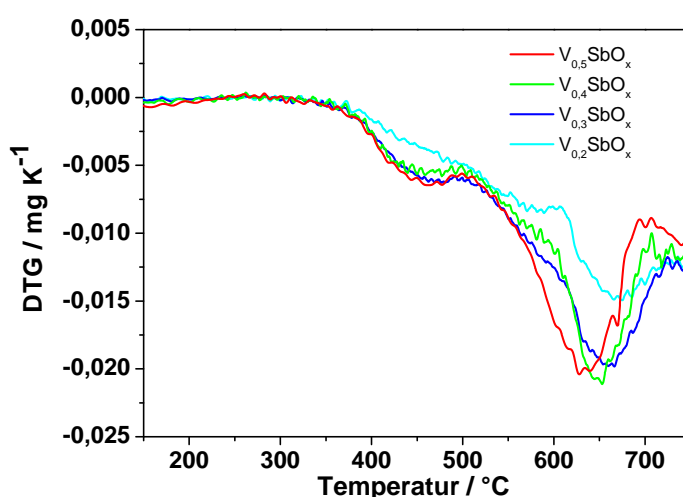


Abbildung 7-19: Temperaturprogrammierte Reduktionen mit Wasserstoff für Vanadium-Antimon-Oxiden auf pyrogener Kieselsäure geträgert mit unterschiedlicher Zusammensetzung (Voroxidation: 400 °C, 30 Minuten, 6 % (L L⁻¹) Sauerstoff, Reduktion: Heizrate 10 K min⁻¹, 5 % (L L⁻¹) Wasserstoff, Endtemperatur 750 °C, Einwaage jeweils 50 mg).

Dies deutet darauf hin, dass sowohl Vanadium als auch Antimon die Aktivität des Systems beeinflussen. Um genauere Aussagen zu diesem Sachverhalt erzielen zu können, wurden anschließend temperaturprogrammierte Reaktionen mit Methanol durchgeführt.

7.2.3. TP-Reaktionen

Die Untersuchung der Katalysatoren hinsichtlich ihrer katalytischen Performance erfolgte mittels temperaturprogrammierter Reaktionen. Hierzu wurden drei Katalysezyklen durchlaufen. Ein Zyklus umfasst dabei die Reaktion im Temperaturbereich von 150 bis 500 °C mit anschließender Reoxidation. Die Auswertung des dritten Zykluses ist in den folgenden Abbildungen gezeigt.

Durch die Untersuchung des Umsatz- und Ausbeuteverhaltens soll die Frage geklärt werden, welche Rolle Vanadium- und Antimonoxide im vorliegenden System für die Oxidation von Methanol zu Formaldehyd spielen. Hierzu werden bei gleicher Einwaage (50 mg) die Umsatzkurven bei steigendem Vanadiumgehalt verglichen.

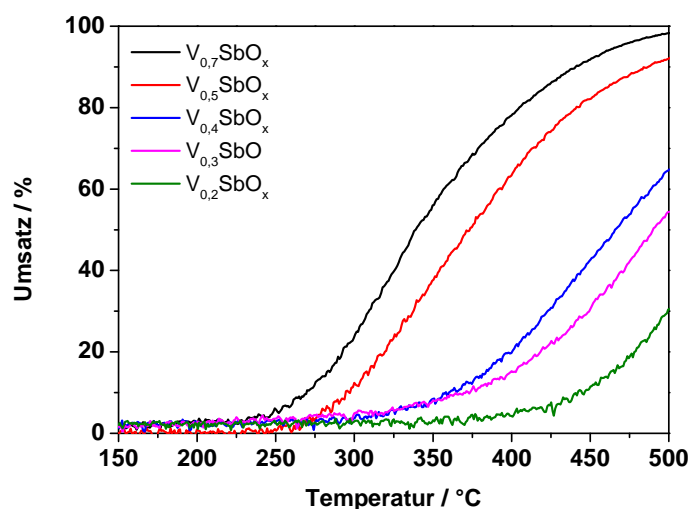


Abbildung 7-20: Umsatz an Methanol der TPRkt von auf pyrogener Kieselsäure geträgerten Katalysatoren mit unterschiedlicher Zusammensetzung der Aktivkomponente (4% (L L⁻¹) Methanol, 3% (L L⁻¹) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min⁻¹, Heizrate 10 K min⁻¹, Einwaagen 50 mg).

Die Aktivität des Systems nimmt mit steigendem Vanadium-Gehalt deutlich zu. So kann mittels des geträgerten $V_{0.2}SbO_x$ lediglich ein maximaler Umsatz von 30 % bei 500 °C erreicht werden. Das geträgerte $V_{0.7}SbO_x$ erreicht hingegen einen Umsatz von bis zu 98 % bei dieser Temperatur.

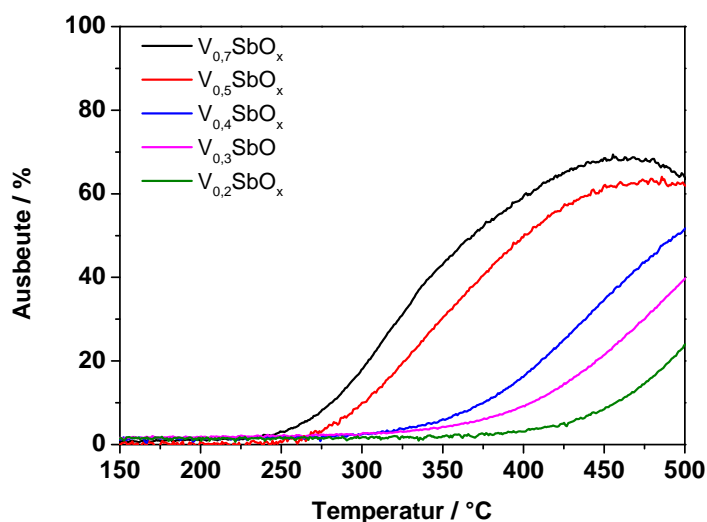


Abbildung 7-21: Ausbeute an Methanol der TPRkt von auf pyrogener Kieselsäure geträgerten Katalysatoren mit unterschiedlicher Zusammensetzung der Aktivkomponente (4% (L L^{-1}) Methanol, 3% (L L^{-1}) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen 50 mg).

Die Ausbeuten dieser Katalysatoren zeigen durch die Umsatzsteigerung den gleichen Verlauf. Die höhere Aktivität führt lediglich bei hohen Temperaturen über 450 °C zu einer Absenkung der Ausbeute durch eine Abnahme der Selektivität.

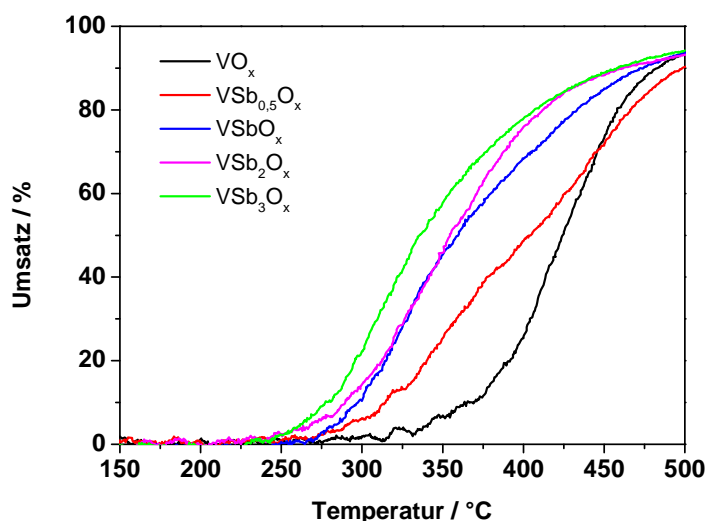


Abbildung 7-22: Umsatz an Methanol der TPRkt von auf pyrogener Kieselsäure geträgerten Katalysatoren mit unterschiedlicher Zusammensetzung der Aktivkomponente (4% Methanol L L^{-1} , 3% Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen 50 mg).

In weiteren Versuchen sollte der Einfluss des Antimons auf die Reaktion von Methanol zu Formaldehyd untersucht werden. Aus Abbildung 7-22 wird ersichtlich, dass auch mit

steigendem Antimongehalt eine Steigerung des Umsatzes zu verzeichnen ist. Jedoch ist diese Umsatzsteigerung nicht so ausgeprägt wie bei der Variation des Vanadiumgehalts.

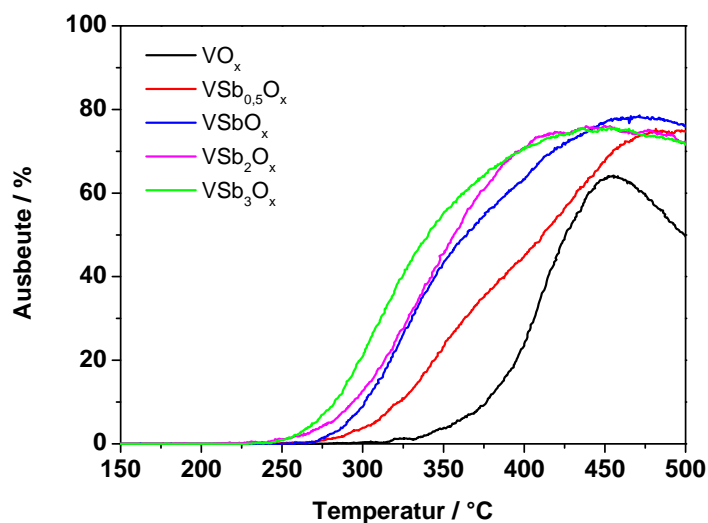


Abbildung 7-23: Ausbeute an Methanol der TPRkt von auf pyrogener Kieselsäure geträgerten Katalysatoren mit unterschiedlicher Zusammensetzung der Aktivkomponente (4% (L L⁻¹) Methanol, 3% (L L⁻¹) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min⁻¹, Heizrate 10 K min⁻¹, Einwaagen 50 mg).

Durch die Betrachtung der Ausbeutekurven wird ersichtlich, dass Antimon vor allem im Vergleich zu geträgertem Vanadiumoxid die Selektivität bei Temperaturen über 450 °C erhöht(vgl. Abbildung 7-23).

Diese Selektivitäts- und zugleich Ausbeuteerhöhung könnte auf das Phänomen der „site isolation“ zurückzuführen sein. Es werden V-O-V-O-V-Einheiten durch Antimon unterbrochen und somit entstehen V-O-Sb-O-V-Verknüpfungen. Dies legen auch die ex-situ-DRIFT-Spektren und Röntgenbeugungsmessungen ungeträgerter Vanadium-Antimon-Oxide nahe (siehe Kapitel 7.1.1). Dadurch werden aktive Vanadium-Sauerstoff-Spezies voneinander separiert, sodass es zu einer höheren Selektivität der Katalysatoren kommt.

Dieser Effekt wurde zusätzlich durch eine Massenvariation des geträgerten Vanadiumoxides und des geträgerten Vanadium-Antimon-Oxides herausgearbeitet. Diese Massenvariation ist in Abbildung 7-24 dargestellt. Hierfür wurde die Katalysatoreinwaage zwischen 55 und 175 mg variiert.

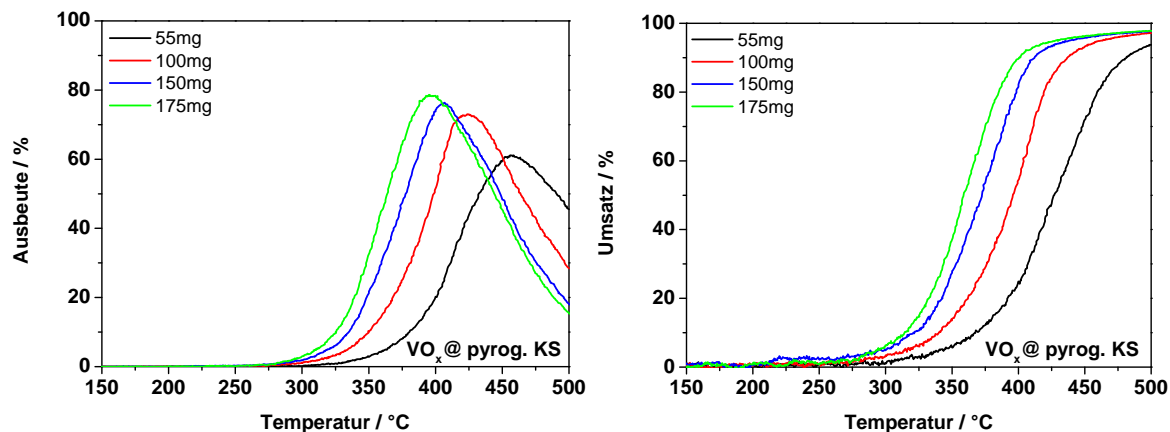


Abbildung 7-24: Umsatz an Methanol und Ausbeute an Formaldehyd der TPRkt an VO_x @pyrogener Kieselsäure, (4% (L L^{-1}) Methanol, 3% (L L^{-1}) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen zwischen 55 und 175 mg).

Der Umsatzverlauf bei einer Einwaage von 150 mg VO_x @pyrogener Kieselsäure entspricht dem Umsatzverlauf bei einer Einwaage von 75 mg von geträgertem Vanadium-Antimon-Oxides. Diese Umsatzverläufe sind in Abbildung 7-25 gezeigt.

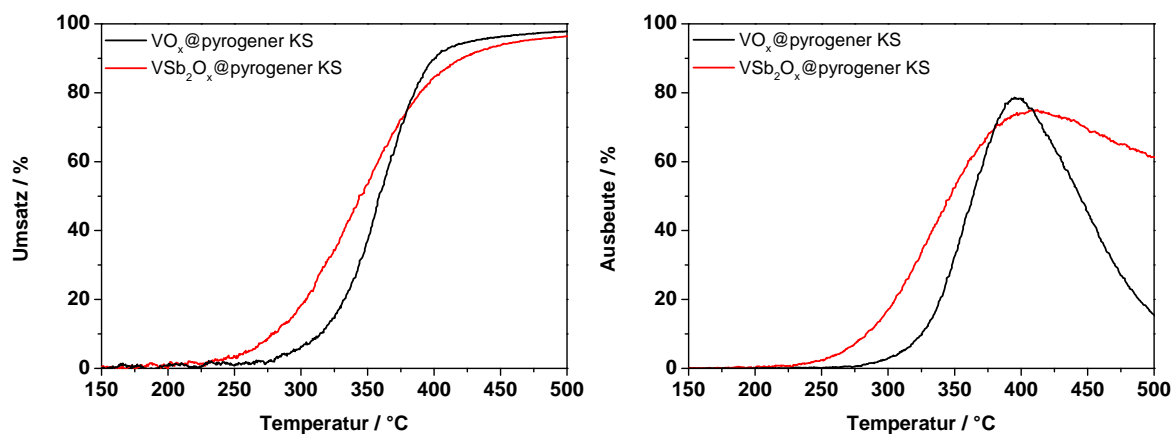


Abbildung 7-25: Umsatz an Methanol und Ausbeute an Formaldehyd der TPRkt an VO_x geträgert auf pyrogener Kieselsäure im Vergleich zu auf pyrogener Kieselsäure geträgertem V-Sb-Oxid, (4% (L L^{-1}) Methanol, 3% (L L^{-1}) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaage VO_x @pyrogener KS: 150 mg und VSb_2O_x @pyrogener KS: 75 mg).

Es wird ersichtlich, dass eine Ausbeuteerhöhung bei hohen Temperaturen für geträgerte Vanadium-Antimon-Oxide im Vergleich zu geträgerten Vanadiumoxiden vorhanden ist. Für das geträgerte Vanadiumoxid liegt das Ausbeuteoptimum in einem sehr schmalen Temperaturbereich. Die Zugabe von Antimon erhöht die Selektivität bei hohen Umsätzen.

7.2.4. Zusammenfassung

Durch die Präparation verschiedener Vanadium-Antimon-Oxide wurde der Einfluss von Vanadium und Antimon auf die Performance untersucht. Die Charakterisierung einer Reihe von Katalysatoren mit gleichbleibender Beladung an Antimonoxid und steigender Beladung an Vanadiumoxid mittels Ex-situ-DRIFT-Spektroskopie ergab, dass Vanadiumoxid an den Silanolgruppen des SiO_2 -Trägers verankert. Dies konnte durch die Abnahme der Schwinungsbande der terminalen, isolierten Silanolgruppen bei 3745 cm^{-1} nachgewiesen werden. Weitere ex-situ-DRIFTS-Messungen bei gleichbleibendem Vanadium- und steigendem Antimongehalt verdeutlichen, dass Antimon nicht an den OH-Gruppen des Trägers verankert wird.

Die Untersuchungen der Katalysatoren hinsichtlich ihrer katalytischen Performance erfolgten mittels temperaturprogrammierter Reaktionen. Wie erwartet stellt Vanadiumoxid eine aktive Komponente dar. Höhere Vandiumbeladungen führen demnach zu höheren Umsätzen. Beispielsweise weist der Umsatz an Methanol an geträgerten Vanadium-Antimon-Oxid der formalen Zusammensetzung „ $\text{V}_{0,2}\text{SbO}_x$ “ einen 30 % geringeren Wert auf als an Vanadium-Antimon-Oxid der formalen Zusammensetzung „ $\text{V}_{0,7}\text{SbO}_x$ “. Dieser liegt bei 98 % bei $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Des Weiteren zeigt sich, dass Antimon die Selektivität steigert. Dies kann auf eine Unterbrechung von -V-O-V-O-V-Verknüpfungen zurückgeführt werden. Antimon isoliert dabei die aktiven Zentren voneinander und bewirkt so eine Selektivitätszunahme durch eine „site isolation“.

Für weitere Versuche wurde die formale Zusammensetzung „ VSb_2O_x “ mit einer Beladung von $26\text{ }\text{g g}^{-1}$ gewählt.

7.3. Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Reaktion von Methanol zu Formaldehyd an geträgerten V-Sb-Oxiden

Der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf Selektivität und Ausbeute wurde im nächsten Schritt untersucht. Verschiedene Katalysatorsysteme erfordern unterschiedliche Feedzusammensetzungen, um optimale Ausbeuten zu erzielen. Silberkatalysatoren beispielsweise werden mit Methanolüberschuss im Feed betrieben. Hingegen wird ein Sauerstoffüberschuss im Feedgas für Eisen-Molybdän-Oxid-Katalysatoren verwendet. Deshalb ist es essentiell den Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks für ein neues Katalysatorsystem zu

untersuchen und die optimalen Bedingungen zu bestimmen. Der Volumenanteil an Sauerstoff wurde zwischen 1 und 10 % (L L^{-1}) variiert, wobei der Methanol-Anteil im Feed 4 % (L L^{-1}) betrug.

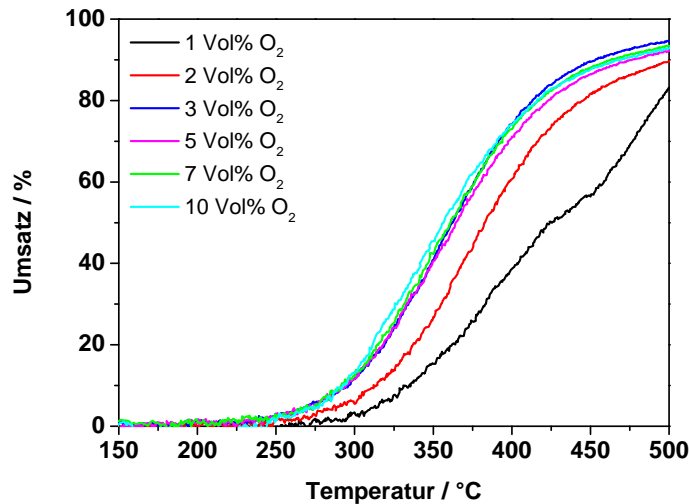


Abbildung 7-26: Umsätze der TP-Reaktionen mit unterschiedlicher Sauerstoffkonzentration des Feedgases, (4 % (L L^{-1}) Methanol, 1-10 % (L L^{-1}) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen $50 \text{ mg VSb}_2\text{O}_x\text{@pyrogener Kieselsäure}$).

In Abbildung 7-26 ist der Umsatz dieser Variation gegen die Temperatur aufgetragen. Der Vergleich zeigt, dass ab einem Volumenanteil von 3 % (L L^{-1}) die Umsatzverläufe näherungsweise deckungsgleich sind.

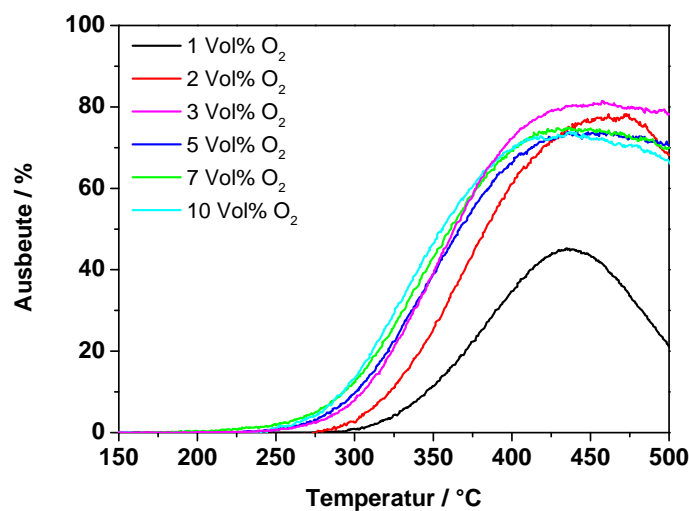


Abbildung 7-27: Ausbeuten der TP-Reaktionszyklen mit unterschiedlicher Sauerstoffkonzentration des Feedgases, (4 % (L L^{-1}) Methanol, 1-10 % (L L^{-1}) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen $50 \text{ mg VSb}_2\text{O}_x\text{@pyrogener Kieselsäure}$).

Die Ausbeuten dieser Versuchsreihe sind in Abbildung 7-27 dargestellt. Mit steigendem Sauerstoffanteil kommt es zunächst zu einer Ausbeutesteigerung. Bei den Messungen ab 3 % (L L^{-1}) Sauerstoff, welche den gleichen Umsatzverlauf aufweisen, ist festzustellen, dass vor allem bei Temperaturen ab 400 °C die Ausbeuten voneinander abweichen. So können mit einem Sauerstoffanteil von 3 % (L L^{-1}) Ausbeuten bis zu 80 % bei 450 °C erzielt werden, wohingegen bei einem Sauerstoffanteil von 10 % (L L^{-1}) nur Ausbeuten von 72 % erreicht werden.

Aufgrund dieser Messungen wurde ein überstöchiometrischer Sauerstoffanteil von 3 % (L L^{-1}) für alle weiteren Untersuchungen gewählt.

7.4. Einfluss von Wasser auf die Reaktion von Methanol zu Formaldehyd an geträgerten V-Sb-Oxiden

Der Einfluss von Wasser auf die Katalysatorperformance ist für Mischoxidkatalysatoren bekannt. Ein Beispiel ist hierbei der Einfluss von Wasser auf die Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure an V-Mo-W-Mischoxidkatalysatoren. Dabei kommt es beim Zusatz von Wasser zu einer Ausbeuteerhöhung. [End2009, Jek2012]

Auch für Fe-Mo-Oxide ist ein Einfluss der Wasserkonzentration im Feedgas in der Literatur beschrieben. Hier inhibiert Wasser die Reaktion [Tat1997, Reu2009, Des2005, Mac1982, Laf1994], vermutlich durch die konkurrierende Adsorption [Mac1982].

Für Vanadiumoxide wird der Einfluss von Wasser kontrovers diskutiert. Aus diesem Grund sollte der Einfluss von Wasser auf die Reaktion von Methanol zu Formaldehyd an V-Sb-Oxiden untersucht werden und für weitere Versuche die Wasserkonzentration im Feed festgelegt werden.

7.4.1. TP-Reaktionen mit Wasser im Feedgas

Die Untersuchung des Umsatzes als Funktion der Temperatur für verschiedene Wasserkonzentrationen im Feedgas zeigen, wieso der Einfluss von Wasser kontrovers diskutiert wird. Die Zugabe von einem Volumenprozent (L L^{-1}) Wasser führt zunächst zu einer Steigerung des Umsatzes z.B. für 350 °C von 41 % Umsatz ohne Wasser zu einem Umsatz von 52 % durch die Zugabe. Jedoch nimmt der Umsatz mit steigender Wasserkonzentration wieder ab, bis er ab 4 % (L L^{-1}) Wasserzugabe stagniert. Bei 350 °C liegt der Umsatz hier bei

36 %. Je nach Temperatur und Konzentration der zugesetzten Wassermenge kann die Aktivität des Katalysators erhöht oder erniedrigt sein im Vergleich zu Messungen ohne Wasser.

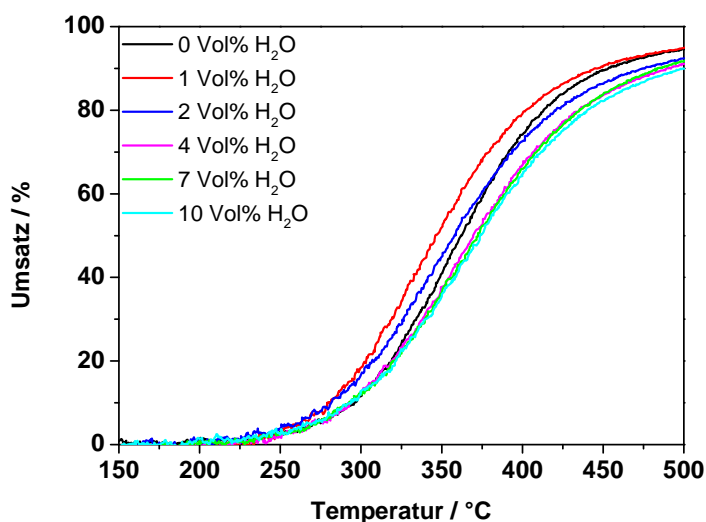


Abbildung 7-28: Umsätze der TP-Reaktionszyklen mit unterschiedlicher Wasserkonzentration des Feedgases, (4 % (L L^{-1}) Methanol, 3 % (L L^{-1}) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen 50 mg VSb_2O_x @pyrogener Kieselsäure).

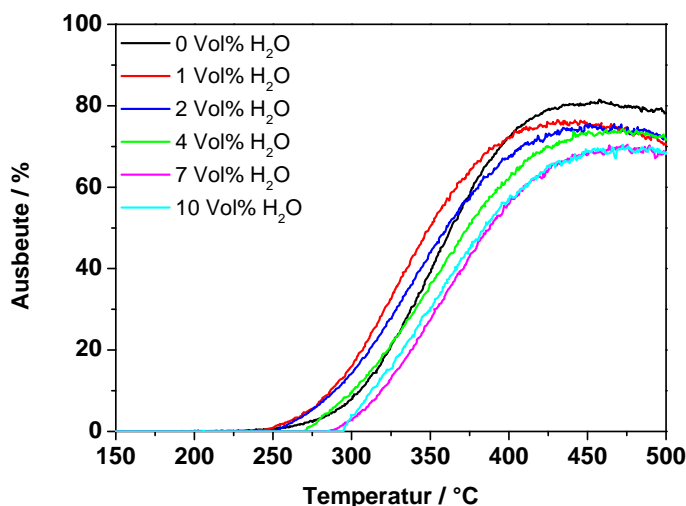


Abbildung 7-29: Ausbeute der TP-Reaktionszyklen mit unterschiedlicher Wasserkonzentration des Feedgases, (4 % (L L^{-1}) Methanol, 3 % (L L^{-1}) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen 50 mg VSb_2O_x @pyrogener Kieselsäure).

In Abbildung 7-29 sind die Ausbeuten der TP-Reaktionen für unterschiedliche Wasserkonzentrationen abgebildet. Die höchste Ausbeute von 80 % kann in einem Temperaturbereich von 430-480 °C ohne Zusatz von Wasser im Feedgas erzielt werden. Im

Bereich geringer Temperaturen ist jedoch der moderate Zusatz von Wasser zum Feedgas sinnvoll, um die Ausbeute z.B. für 350 °C von 39 % ohne Wasserzusatz auf bis zu 51 % für den Wasserzusatz von 1 % (L L^{-1}) zu erhöhen. Die deutlich geringeren Ausbeuten bei hohen Temperaturen (vgl. 80 % bei 450 °C ohne Wasserzusatz mit 69 % bei Zusatz von 10 % (L L^{-1}) Wasser) sind sowohl auf Umsatz- als auch auf Selektivitätsabnahmen zurückzuführen. Die Totaloxidation kommt beim Zusatz von Wasser vermehrt zum Tragen.

Weitere Experimente zum Einfluss von Wasser wurden mittels DRIFT-Spektroskopie durchgeführt. Hierzu wurden verschiedene Konzentrationen an Methanol, Formaldehyd und Wasser im Feedgas eingestellt und die Adsorbatbanden am Katalysator quantifiziert. Diese Messungen sollen zum Verständnis der Vorgänge auf der Katalysatoroberfläche bei der Zugabe von Wasser beitragen.

7.4.2. Untersuchung des Wassereinflusses mittels DRIFT-Spektroskopie

Methanol wurde verdampft und in der DRIFTS-Messzelle über den Katalysator geleitet. Dabei wurden DRIFT-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen. Der genaue Versuchsablauf ist in Kapitel 5.3 beschrieben. Nach einer oxidativen Vorbehandlung des Katalysators wurde Methanol über den Katalysator geleitet. Dabei wurden die verschiedenen Punkte mit steigender Temperatur aufgenommen (Abbildung 7-30). Für die Messungen mit Methanol und Wasser wurde eine neue Probe in die Messzelle eingebracht und der Ablauf der Messungen analog den Messungen mit Methanol durchgeführt. Die erhaltenen Spektren wurden mittels Gaußfunktionen approximiert und die Bandenintegrale der einzelnen Schwingungsbanden bestimmt.

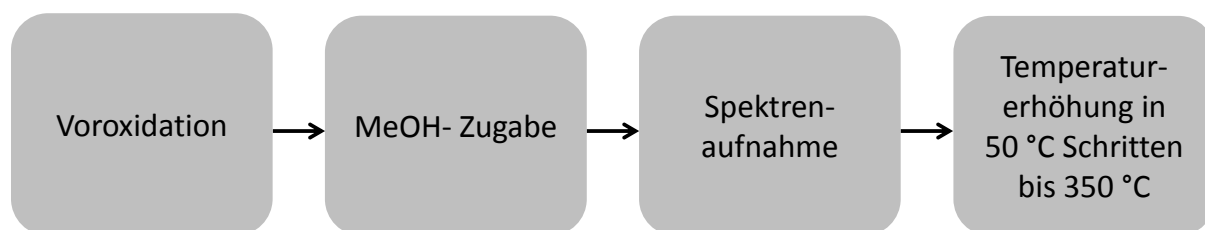


Abbildung 7-30: Vorgehensweise bei der Messung der DRIFT-Spektren.

Die Zugabe von Wasser führt zu einem Rückgang der Schwingungsbanden bei 3000 cm^{-1} (CH-Schwingungen). Dies kann durch eine konkurrierende Adsorption von Wasser und Methanol

am Katalysator erklärt werden. Die dort vorhandenen Zentren können nicht nur Methanol adsorbieren, sondern auch Wasser. Dies bedingt eine geringere Katalystoraktivität.

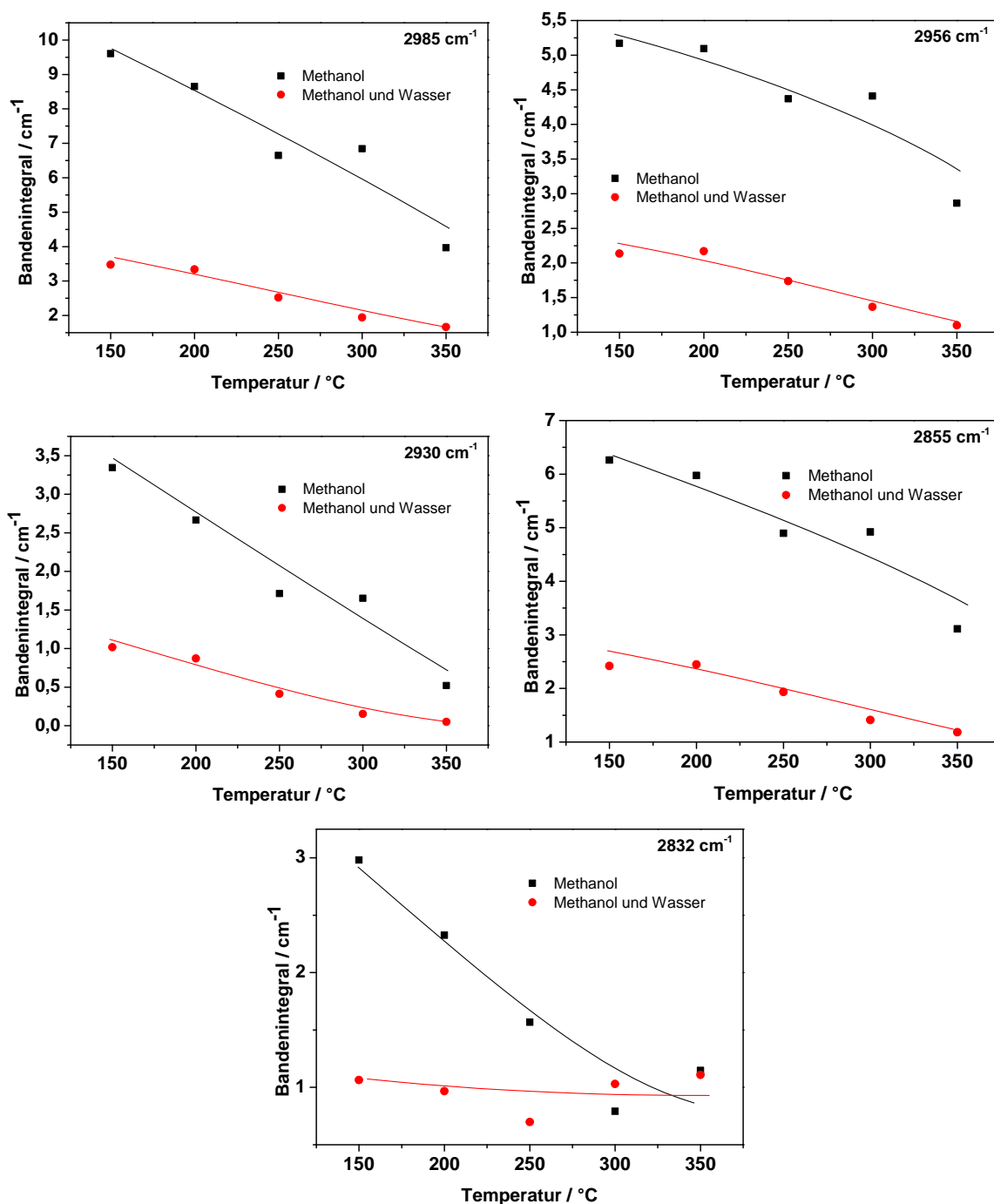


Abbildung 7-31: Bandenintegrale der CH-Schwingungsregion um 3000 cm^{-1} bei der Zugabe von Methanol und Methanol/Wasser mittels Dekonvolution der DRIFT-Spektren erhalten.

Durch das Überleiten von Methanol, ohne Zusatz von Sauerstoff in der Gasphase, kommt es zu einer Reduktion des Katalysators. Diese nimmt mit steigender Temperatur und der Dauer

des Versuchs zu. Dabei wird adsorbiertes Methanol oxidiert werden. Mittels einer Gasmesszelle wurde im Abgas Formaldehyd, CO und CO₂ nachgewiesen.

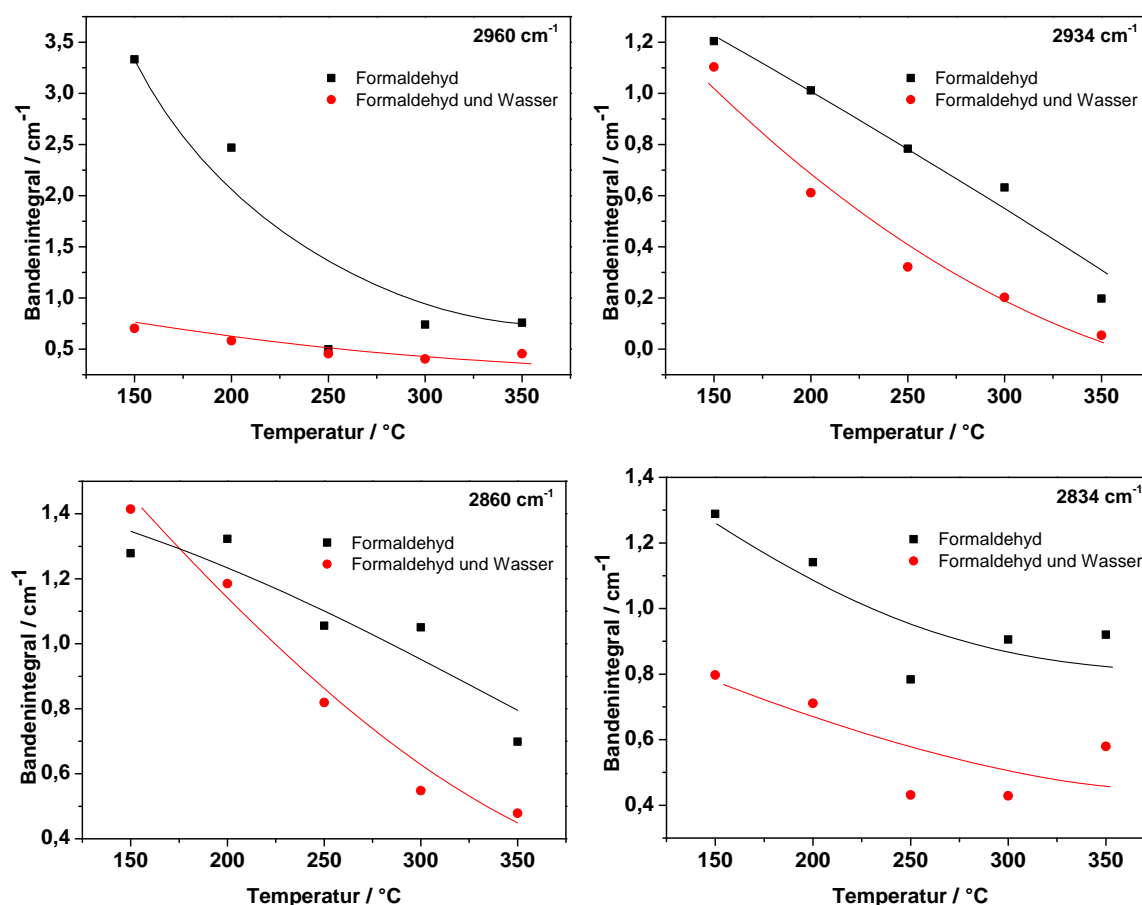


Abbildung 7-32: Bandenintegrale der CH-Schwingungsregion um 3000 cm⁻¹ bei der Zugabe von Formaldehyd und Formaldehyd/Wasser mittels Dekonvolution der DRIFT-Spektren erhalten.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde zunächst Formaldehyd verdampft und über den Katalysator geleitet. Im Anschluss erfolgte wie für das Methanol ein weiterer Versuch in dem Formaldehyd und Wasser im Feedgas enthalten waren. Die Bandenintegrale wurden ebenfalls mit und ohne Wasserzugabe bestimmt. Auch hierbei konkurriert Formaldehyd mit Wasser um Adsorptionsplätze, sodass die Bandenintegrale der CH-Schwingungsregion jeweils für Versuche mit Formaldehyd oberhalb derer von Versuchen mit Formaldehyd/Wasser liegen. Somit fällt auch die Adsorption von Formaldehyd in Anwesenheit von Wasser geringer aus.

7.4.3. Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich ein überwiegend negativer Einfluss von Wasser auf die Reaktion von Methanol zu Formaldehyd feststellen. Dieser variiert jedoch je nach Wasserkonzentration und Temperatur. Mit steigender Wasserkonzentration sinkt der Umsatz bei nahezu gleichbleibender Selektivität.

Durch diesen Zusammenhang wird die Zugabe von Wasser in der Literatur kontrovers diskutiert [Wac1997, Coz2007, Jeh1996, Gao1998, Lim1999, Olt1999]. Je nach Versuchsbedingungen kann die Zugabe von Wasser sogar die Ausbeute leicht erhöhen. Daher muss je nach angestrebten Versuchsbedingungen der optimale Wassergehalt, der dem Feedgas zugesetzt werden sollte, experimentell bestimmt werden.

Mittels DRIFT-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass die Adsorption von Methanol und Formaldehyd in Anwesenheit von hohen Wasserkonzentrationen verringert wird. Dies konnte mittels der Bandenintegrale der C-H-Schwingungen im Bereich 3000 cm^{-1} belegt werden. Diese nehmen in Anwesenheit von Wasser stark ab. Wasser konkurriert somit um die vorhandenen Adsorptionsplätze, sodass Methanol und auch Formaldehyd in geringerem Umfang am Katalysator adsorbiert werden können. Dies wiederum führt zu einer geringeren Aktivität bei hohen Wasserkonzentrationen. Durch die konkurrierende Adsorption von Formaldehyd und Wasser kommt es jedoch wider Erwarten nicht zu einer Selektivitätssteigerung bei steigendem Wassergehalt. Zur Untersuchung dieses Aspekts sind weitere Versuche nötig. Alle nachfolgenden Versuche wurden ohne zusätzliche Wasserzugabe im Feedgas durchgeführt.

7.5. Vergleich von geträgerten V-Sb-Oxiden mit Fe-Mo-Oxiden

Industriell werden unter anderem Eisen-Molybdän-Oxide für die Partialoxidation von Methanol zu Formaldehyd eingesetzt. Aus diesem Grund werden geträgerte V-Sb-Oxide mit Fe-Mo-Oxiden verglichen. Die hier verwendeten Fe-Mo-Oxide wurden mittels unterschiedlicher, literaturbekannter Verfahren hergestellt (siehe Kapitel 6.2). Es wurden sowohl Vollkatalysatoren mittels Fällung als auch geträgerte Katalysatoren über das incipient-wetness-Verfahren hergestellt. Alle Katalysatoren wurden mit einem molaren Verhältnis von Eisen zu Molybdän von drei präpariert. Dieses wird in der Literatur für industrielle Katalysatoren beschrieben [Soa2004].

Die hergestellten Katalysatoren wurden zunächst charakterisiert. Anschließend wurden sie hinsichtlich ihres Umsatz- und Ausbeuteverhaltens untersucht, um einen geeigneten Katalysator für den Vergleich mit geträgerten V-Sb-Oxiden zu finden.

7.5.1. Charakterisierung der hergestellten Fe-Mo-Oxide

Die spezifische Oberfläche der hergestellten Katalysatoren wurde zunächst mittels Stickstoff-Adsorptionen ermittelt. Es wurden drei verschiedene Fe-Mo-Oxide hergestellt: ein geträgerter Katalysator (Trägermaterial: pyrogene Kieselsäure) und zwei Vollkatalysatoren. Die Vollkatalysatoren wurden beide durch Fällung und anschließende Kalzination hergestellt (vgl. Kap. 6.2). Die Herstellungsschritte unterschieden sich im Detail. Die spezifischen Oberflächen dieser Katalysatoren sind in Tabelle 7-4 aufgelistet.

Tabelle 7-4: BET-Oberflächen der hergestellten Fe-Mo-Oxide.

Material	BET-Oberfläche/ m^2g^{-1}
FeMo_3O_x nach Alessandrini	6
FeMo_3O_x nach Soares	8
FeMo_3O_x @pyrogener Kieselsäure	134

Die beiden Vollkatalysatoren weisen ähnlich kleine Oberflächen auf (6 und $8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Das geträgerte Fe-Mo-Oxid besitzt durch den Träger bedingt eine deutlich höhere Oberfläche von $134 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Zur weiteren Charakterisierung der Fe-Mo-Oxide wurden diese mittels Rasterelektronenmikroskop hinsichtlich ihrer Oberflächengestalt untersucht. Die Aufnahmen sind in Abbildung 7-33 gezeigt.

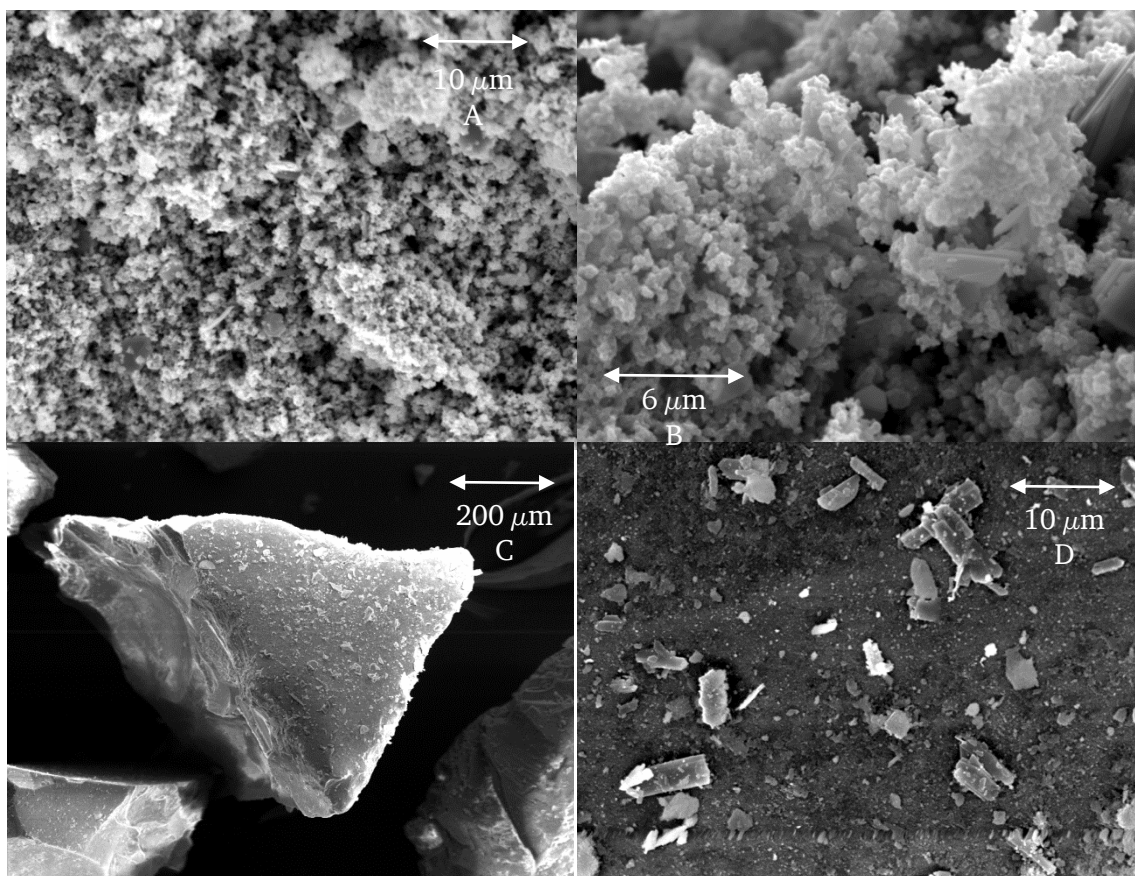


Abbildung 7-33: REM-Aufnahmen der Fe-Mo-Katalysatoren:

A) FeMo_3O_x nach Alessandrini, Vergrößerung 2000x, B) FeMo_3O_x nach Soares, Vergrößerung 5000x
 C) FeMo_3O_x @pyrogener Kieselsäure, Vergrößerung 115x D) FeMo_3O_x @pyrogener Kieselsäure, Vergrößerung 2000x.

Die hergestellten Fe-Mo-Oxide weisen eine unterschiedliche Oberflächengestalt auf. So zeigt gefälltes Fe-Mo-Oxid nach Alessandrini (Abbildung 7-33 A) sowohl kugelförmige Partikel, die agglomeriert sind, als auch stäbchenförmige Partikel. Geträgertes Fe-Mo-Oxid (Abbildung 7-33 C und D) unterscheidet sich nur unwesentlich von geträgertem V-Sb-Oxid. Dies ist darauf zurückzuführen, dass man lediglich die Oberflächengestalt des Trägers zusehen ist und nicht die der aktiven Komponente.

7.5.2. Vergleich der verschiedenen hergestellten Fe-Mo-Oxide mittels TP-Reaktionen

In einem weiteren Schritt wurden die hergestellten Fe-Mo-Oxide hinsichtlich ihres Umsatz- und Ausbeuteverhaltens untersucht. Hierzu wurden temperaturprogrammierte Reaktionen mit 4 % (L L^{-1}) Methanol und 3 % (L L^{-1}) Sauerstoff in Argon mit gleicher Aktivmasse durchgeführt. Auf dieser Basis sollte die prinzipielle Eignung der Katalysatoren als Vergleichskatalysatoren untersucht werden. Die entsprechenden Ergebnisse der Umsatzkurven sind in Abbildung 7-34 dargestellt.

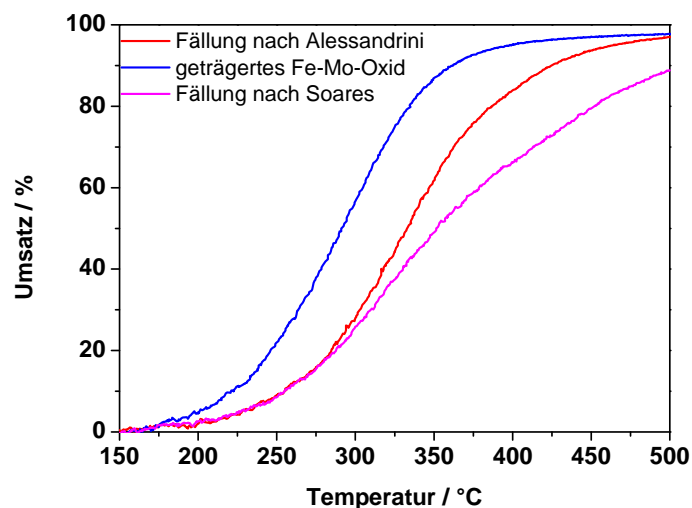


Abbildung 7-34: Umsätze der TP-Reaktionszyklen an unterschiedlicher Fe-Mo-Oxiden (4 % (L L⁻¹) Methanol, 3 % (L L⁻¹) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min⁻¹, Heizrate 10 K min⁻¹, Einwaagen jeweils 15 mg Vollkatalysator nach Alessandrini und Soares sowie 50 mg geträgerter Katalysator).

Die Aktivität der Katalysatoren nimmt in folgender Reihenfolge zu: geträgertes Fe-Mo-Oxid > Fällung nach Alessandrini > Fällung nach Soares. Es wird ein maximaler Umsatz von 98 % bei 500 °C an Katalysatoren nach Alessandrini und am geträgerten Fe-Mo-Oxid erreicht. Der gefällte Katalysator nach Soares erzielt hingegen nur einen Maximalumsatz von 89 %.

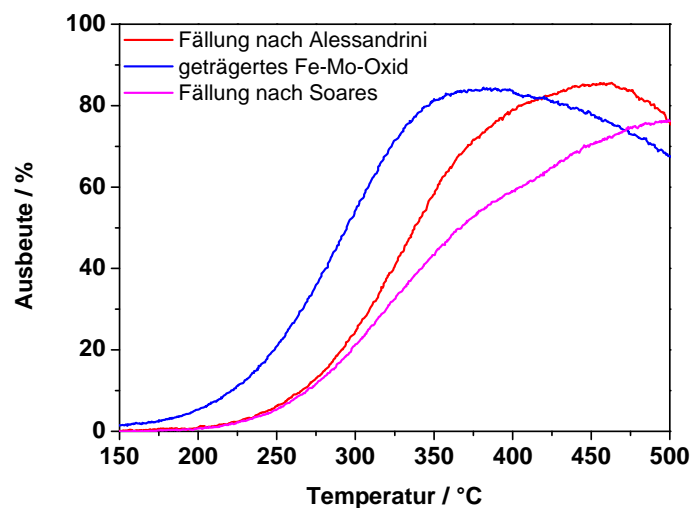


Abbildung 7-35: Ausbeuten an Formaldehyd der TP-Reaktionszyklen an unterschiedlicher Fe-Mo-Oxiden (4 % (L L⁻¹) Methanol, 3 % (L L⁻¹) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min⁻¹, Heizrate 10 K min⁻¹, Einwaagen jeweils 15 mg Vollkatalysator und 50 mg geträgerter Katalysator).

Die zu den Umsätzen gehörenden Ausbeuten sind in Abbildung 7-35 dargestellt. Der gefällte Katalysator nach Alessandrini erzielt die höchste Ausbeute von 87 % bei 455 °C. Damit liegt er deutlich über dem gefällten Fe-Mo-Oxid nach Soares (76 % bei 500 °C). Das geträgerte Fe-

Mo-Oxid erzielt sein Ausbeutemaximum schon bei geringeren Temperaturen, kann jedoch die hohen Werte des gefällten Fe-Mo-Oxids nach Alessandrini nicht ganz erreichen. So weist es bei 380 °C eine Ausbeute von 82 % auf.

Die erzielten Ausbeuten liegen in einem hohen Bereich über 80 %. Als Benchmark zum Vergleich mit geträgerten V-Sb-Oxiden wurde der Katalysator mit der höchsten Ausbeute gewählt (Fe-Mo-Oxid nach Alessandrini).

7.5.3. Vergleich der Fe-Mo-Oxide mit den V-Sb-Oxiden

Der Vergleich von Fe-Mo-Oxiden mit V-Sb-Oxiden erfolgte auf Basis von temperaturprogrammierter Reduktionen und Reaktionen. Hierzu wurde das auf pyrogene Kieselsäure geträgerte V-Sb-Oxid und das Fe-Mo-Oxid nach Alessandrini zu verwenden.

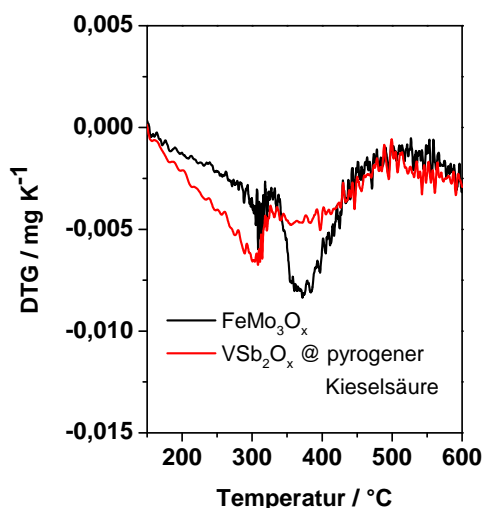


Abbildung 7-36: Temperaturprogrammierte Reduktionen mit Methanol an auf pyrogener Kieselsäure geträgerten Vanadium-Antimon-Oxid und Eisen-Molybdän-Oxid nach Alessandrini (Voroxydation: 400 °C, 30 Minuten, 6 % (L L⁻¹) Sauerstoff, Reduktion: Heizrate 10 K min⁻¹, 2 % (L L⁻¹) Wasserstoff, Endtemperatur 600 °C, Einwaage jeweils 50 mg).

Die temperaturprogrammierte Reduktion beider Oxide ist in Abbildung 7-36 dargestellt. In diesem Fall wurde nicht wie in vorangegangenen Versuchen (Kap. 7.1.2 und 7.2.2) Wasserstoff sondern Methanol über die Katalysatoren geleitet. Wasserstoff wird als Reduktionsmittel häufig verwendet. Jedoch stellte sich die Frage, ob mit Wasserstoff als Reduktionsmittels übertragbare Aussagen für die Partialoxydation von Methanol zu Formaldehyd erzielt werden können. Zur Vergleichbarkeit von Wasserstoff und Methanol als Reduktionsmittel liegen keinerlei Daten vor. Aus diesem Grund wurden für den Vergleich der

Katalysatorsysteme temperaturprogrammierte Reduktionen mit Methanol als Reduktionsmittel durchgeführt. Hierzu wurde 2 % (L L^{-1}) Methanol in Argon nach einer Voroxidation über den Katalysator geleitet. Nach 15 Minuten wurde die Temperatur mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} erhöht. Eine anschaulichere Darstellung liefert die differentielle Massenänderung. Diese ist in Abbildung 7-36 gezeigt.

Die temperaturprogrammierte Reduktion mit Methanol als Reduktionsmittel zeigt zwei Reduktionspeaks im Temperaturbereich von 150 bis 600 °C. Diese sind sowohl bei dem geträgerten V-Sb-Oxid als auch bei dem Fe-Mo-Oxid vorhanden. Der Katalysator oxidiert Methanol und reduziert dabei selbst.

Das Fe-Mo-Oxid zeigt einen schwächer ausgeprägten Reduktionspeak bei $\sim 320 \text{ °C}$. Der zweite stark ausgeprägte Reduktionspeak liegt bei $\sim 375 \text{ °C}$. Der erste Reduktionspeak des geträgerten V-Sb-Oxides tritt bei einer Temperatur von 310 °C auf. Dieser ist im Vergleich zum Fe-Mo-Oxid sehr stark ausgeprägt. Der zweite etwas schwächere Reduktionspeak liegt bei etwa 375 °C und ist im Vergleich zum Fe-Mo-Oxid schwächer ausgeprägt.

Die Anwesenheit von zwei Reduktionspeaks bei annähernd gleichen Temperaturen in beiden Fällen spricht für die Anwesenheit zwei verschiedener aktiver Sauerstoffspezies. Diese sind in beiden Katalysatorsysteme vorhanden, jedoch in unterschiedlicher Verteilung zueinander. So liegen für das Fe-Mo-Oxid eine größere Anzahl der bei höheren Temperaturen reduzierbaren Spezies vor. Im Gegensatz dazu liegt beim V-Sb-Oxid eine höhere Anzahl der bei niedrigeren Temperaturen reduzierbaren Spezies vor.

In einem weiteren Schritt wurde der Einfluss auf das Aktivitäts- und Ausbeuteverhalten betrachtet. Hierzu wurden die beiden Oxide mittels temperaturprogrammierter Reaktionen mit Methanol untersucht. Die Einwaagen der Katalysatoren wurden so gewählt, dass die gleiche Masse an Aktivkomponente eingewogen wurde. Die Auswertung und Berechnung von Umsatz und Ausbeute erfolgt für den dritten Zyklus. Die erhaltenen Umsatz- und Ausbeutekurven sind in Abbildung 7-37 dargestellt.

Fe-Mo-Oxid-Katalysatoren sind aktiver als geträgerte V-Sb-Oxide. Beispielsweise beträgt der Umsatz an Methanol 62 % bei einer Temperatur von 350 °C an Fe-Mo-Oxid-Katalysatoren und 41 % an V-Sb-Oxid-Katalysatoren.

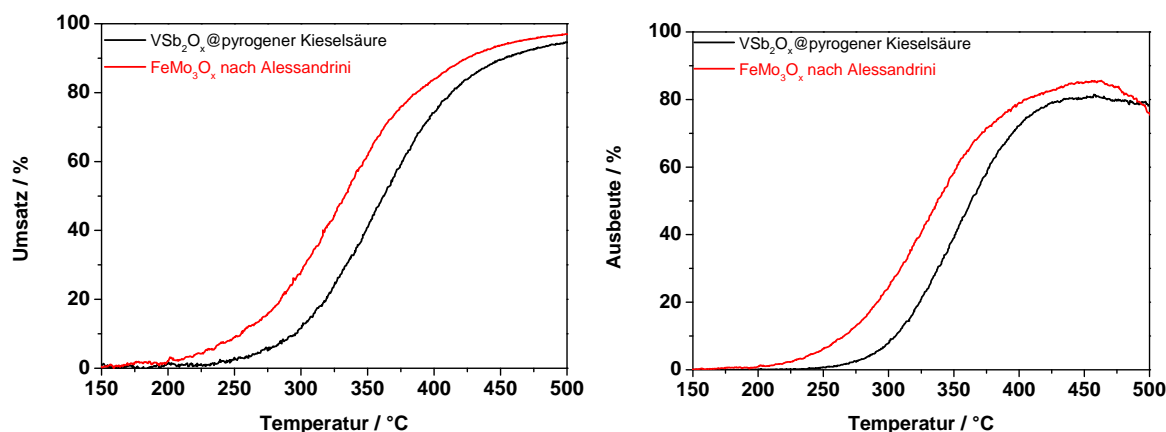


Abbildung 7-37: Umsatz- und Ausbeutekurven an FeMo_3O_9 und an pyrogene Kieselsäure geträgtem VSb_2O_5 für die Partialoxidation von Methanol zu Formaldehyd (4 % (L L^{-1}) Methanol, 3 % (L L^{-1}) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen jeweils 15 mg Fe-Mo-Oxid und 50 mg geträgertes V-Sb-Oxid).

Die Ausbeutekurven sind nur bedingt miteinander vergleichbar. Da diese vom Umsatz abhängig sind, ist dies bei der Diskussion zu berücksichtigen. Das Ausbeutemaximum liegt für den Fe-Mo-Oxid-Katalysator bei 455°C bei 86 %. Die maximal erzielbare Ausbeute an Formaldehyd an geträgtem V-Sb-Oxid-Katalysator beträgt 82 % bei 450°C . Jedoch liegt bedingt durch die Ungenauigkeiten bei der Einwaage, die Masse des Fe-Mo-Oxides mit 15 mg etwas höher als die Einwaage an V-Sb-Oxid mit 13 mg. Unter dieser Voraussetzung ist die angebotene Aktivkomponentenmasse ungefähr gleich, jedoch weicht die Stoffmenge der Katalysatoren voneinander ab. Um die beiden Katalysatorsysteme abschließend miteinander vergleichen zu können, sollte in einem weiteren Versuch die gleiche Stoffmenge verwendet werden. Zusammenfassend erzielt V-Sb-Oxide geträgert auf SiO_2 ähnlich hohe Ausbeuten wie FeMo_3O_9 und sind daher für die Partialoxidation von Methanol zu Formaldehyd vielversprechende Katalysatoren.

Bei diesen Werten muss außerdem bedacht werden, dass das V-Sb-Oxid nicht hinsichtlich der Ausbeute optimiert wurde. Durch eine genauere Untersuchung und Variation der Präparationsbedingungen kann diese noch erhöht werden. Es sollten daher weitere Versuche hinsichtlich der Präparation des Katalysators unternommen werden, um so eine Steigerung der Ausbeute zu erreichen.

7.5.4. Zusammenfassung

Zunächst erfolgt die Präparation verschiedener Eisen-Molybdän-Oxide. Dadurch wurde ein geeigneter Katalysator für den Vergleich mit Vanadium-Antimon-Oxiden gefunden werden. Die Fällung des Fe-Mo-Oxids nach Alessandrini weist Ausbeuten von 87 % bei 455 °C auf.

Dieses Fe-Mo-Oxids wurde für den Vergleich mit V-Sb-Oxiden für die Partialoxidation von Methanol zu Formaldehyd untersucht. Hierfür wurden zunächst temperaturprogrammierte Reduktionen mit Methanol als Reduktionsmittel durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass auf beiden Katalysatoren zwei Sauerstoffspezies unabhängig vom verwendeten Mischoxid vorhanden sind. Jedoch liegen diese in unterschiedlichen Verhältnissen bei geträgerten Vanadium-Antimon-Oxid-Katalysatoren und Eisen-Molybdän-Oxid-Katalysatoren vor.

Mittels temperaturprogrammierter Reaktionen wurden die Aktivität und die Ausbeute der beiden Katalysatoren bestimmt. Das Eisen-Molybdän-Oxid zeigt bei ungefähr gleicher Einwaage an Aktivkomponente etwas höhere Umsätze und Ausbeuten. Durch den Vergleich wird deutlich, dass bereits das noch nicht optimierte Vanadium-Antimon-Oxid ein für die industrielle Anwendung attraktives Umsatz-zu-Selektivitäts-Verhältnis aufweist. Hier muss jedoch der Präparationsprozess in weiteren Schritten genau untersucht werden, um so höhere Umsätze und Ausbeuten erreichen zu können. Beispielsweise könnten die Trocknungsbedingungen sowie die Kalzinationsbedingungen variiert werden. Auch andere Prekursorverbindungen sollten hinsichtlich ihrer Eignung bei der Katalysatorpräparation erprobt werden.

7.6. Untersuchung der Langzeitstabilität

Ein industrieller Katalysator muss nicht nur aktiv und selektiv für die gewünschte Reaktion sein, sondern auch stabil, d.h. er sollte eine hohe Langzeitstabilität von mehr als 12 Monaten aufweisen und Aktivkomponenten sollten nicht ausgetragen werden. Aus diesem Grund wurden die Katalysatoren nicht nur hinsichtlich ihres Umsatz- und Ausbeuteverhaltens untersucht, sondern auch bezüglich ihrer Langzeitstabilität.

Die Untersuchung der Langzeitstabilität der präparierten Oxide erfolgte ebenfalls mittels temperaturprogrammierter Reaktionen. Hierzu wurde der Katalysator jedoch nicht wie in den vorangegangenen Versuchsreihen mit Hilfe von 3 Zyklen sondern nach einer Einfahrphase des Katalysators von 90 Minuten mittels 25 Zyklen untersucht. Diese hohe Zyklenanzahl

ermöglicht es den Katalysator ständigen Aufheizphasen bis 500 °C auszusetzen und damit eine hohe thermische Belastung zu bewirken. So können vergleichende Messungen zur Langzeitstabilität verschiedener Katalysatorsysteme durchgeführt werden. Zur Untersuchung neuer Katalysatoren im Labormassstab ist eine stationäre Fahrweise über Jahre nicht praktikabel. Mittels transienter Fahrweise lassen sich schneller Aussagen zur Langzeitstabilität erzielen und miteinander vergleichen.

7.6.1. Langzeitstabilität von Fe-Mo-Oxiden

Die Langzeitstabilitätsversuche wurden in der Kinetikapparatur mit Rohrreaktor durchgeführt. Wie bereits beschrieben erfolgte nach der Voroxidation zunächst eine Einfahrphase von 90 Minuten unter Reaktionsbedingungen. Dies ist nötig, da sonst die Einfahrprozesse während des Reaktionszykluses stattfinden und sich der Katalysator zwischen dem ersten und zweiten Zyklus noch verändern würde. Dies kann zu einem anderen Ausbeuteverhalten führen. Nach dem Einfahrprozess wurde der Katalysator reoxidiert und anschließend erfolgte die temperaturprogrammierte Reaktion mit Methanol und Sauerstoff. Hierfür wurden jeweils 10 % (L L^{-1}) Methanol und Sauerstoff bei einer Endtemperatur von 500 °C gewählt (vgl. Kapitel 5.2). Die Zusammensetzung wurde aufgrund von Literaturdaten gewählt und um eine hohe Belastung zu erreichen. Es wurden insgesamt 25 Zyklen durchlaufen, um eine hohe Belastung zu erzielen. Die so erhaltenen Umsatz- und Ausbeutekurven sind in Abbildung 7-38 und Abbildung 7-39 gezeigt.

Das Fe-Mo-Oxid zeigt über 25 Zyklen eine Abnahme des Umsatzes. Der Umsatz bei 400 °C lag im ersten Zyklus bei 62 % und sank im 25-sten Zyklus auf 52 % ab. Diese Abnahme erfolgt stetig über alle Zyklen.

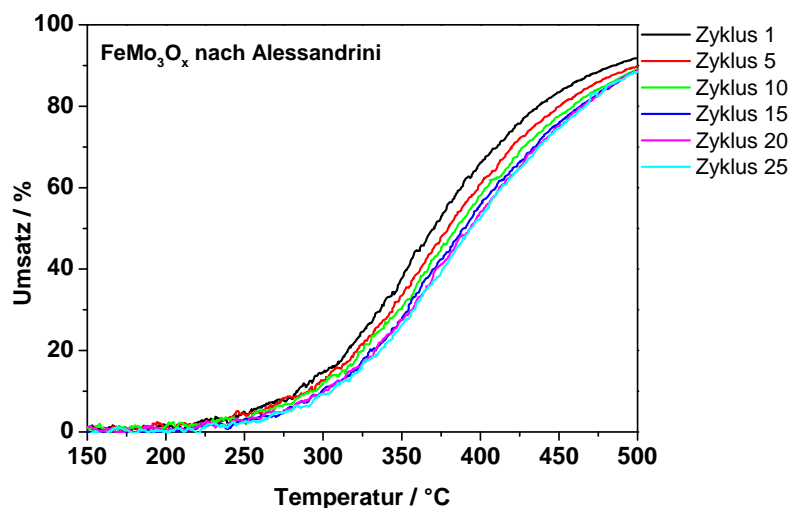


Abbildung 7-38: Langzeitstabilitätsversuche mit vorangegangener Vorbehandlung an FeMo_3O_x (zunächst Voroxidation 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff, Einfahrvorgang bei 450 °C für 90 Minuten 10 % (L L^{-1}) Methanol, 10 % (L L^{-1}) Sauerstoff über 25 Reaktionszyklen (10 % (L L^{-1}) Methanol, 10 % (L L^{-1}) Sauerstoff, Heizrate 10 K min^{-1} , bis 500 °C) mit anschließender Reoxidation (6 % (L L^{-1}) Sauerstoff, 400 °C, 30 Minuten) bei einem Gesamtvolumenstrom von 50 mL min^{-1} bei einer Einwaage von 10 mg).

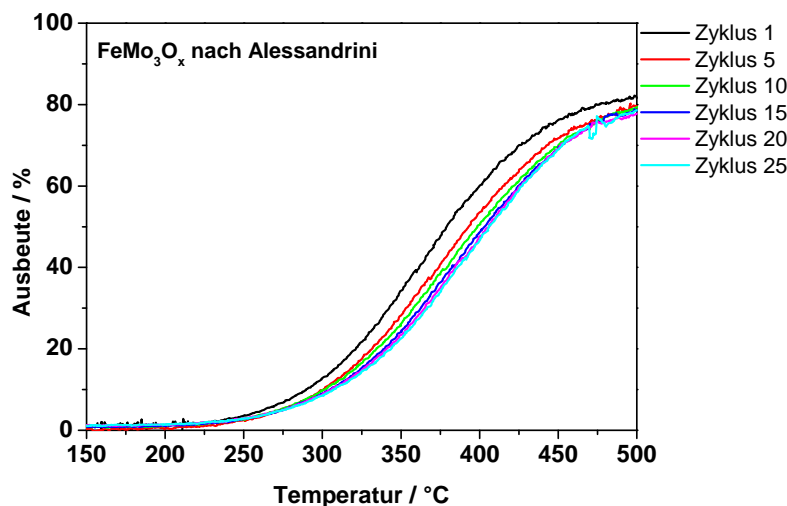


Abbildung 7-39: Langzeitstabilitätsversuche mit vorangegangener Vorbehandlung an FeMo_3O_x (zunächst Voroxidation 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff, Einfahrvorgang bei 450 °C für 90 Minuten 10 % (L L^{-1}) Methanol, 10 % (L L^{-1}) Sauerstoff über 25 Reaktionszyklen (10 % (L L^{-1}) Methanol, 10 % (L L^{-1}) Sauerstoff, Heizrate 10 K min^{-1} , bis 500 °C) mit anschließender Reoxidation (6 % (L L^{-1}) Sauerstoff, 400 °C, 30 Minuten) bei einem Gesamtvolumenstrom von 50 mL min^{-1} bei einer Einwaage von 10 mg).

Durch die Abnahme des Umsatzes bedingt, sinkt auch die Ausbeute mit zunehmender Zykluszahl. Bei 400 °C beträgt diese im ersten Zyklus 60 % und sinkt im 25-sten Zyklus auf 47 % ab. Es kommt zu einer Desaktivierung des Fe-Mo-Oxides. Mit der gezeigten Methode kann diese verfolgt werden.

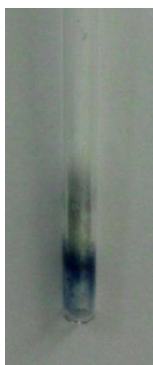


Abbildung 7-40: Austrag an einer kalten Stelle des Reaktors nach der Durchführung von Langzeitstabilitätsversuchen mit 25 Zyklen des Fe-Mo-Oxid-Katalysators.

Nach 25 Zyklen war eine deutliche Ablagerung am Reaktorausgang erkennbar. Der Übergang des Reaktors am Ausgang stellt eine kalte Stelle dar bevor die Produkte und nicht umgesetzten Edukte mittels einer 1/8“ Edelstahlleitung weiter zum Massenspektrometer geleitet werden. Die Ablagerung weist eine bläuliche Färbung auf (vgl. Abbildung 7-40) und wurde mittels REM/EDX (siehe Abbildung 7-42) genauer untersucht. Dazu wurde der Quarzglasreaktor in der Mitte durchtrennt.

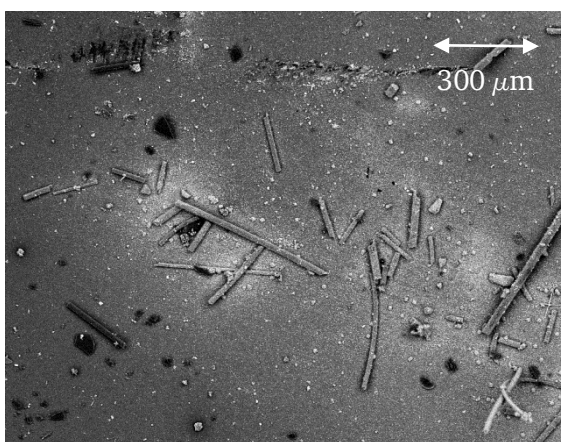


Abbildung 7-41: Stäbchenförmige Ablagerungen des Austrags nach einer Langzeituntersuchung an Fe-Mo-Oxid mit 25 Reaktionszyklen.

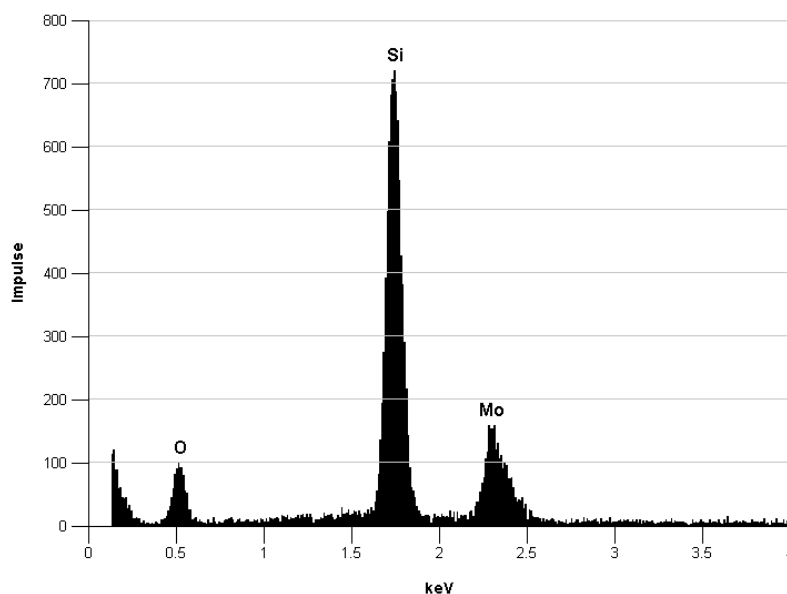


Abbildung 7-42: EDX der Ablagerung des Fe-Mo-Oxides nach 25 Zyklen im Quarzglasrohr.

Es wird deutlich, dass nur Peaks des Molybdäns, Sauerstoffs und Siliziums nachweisbar sind. Eisen wurde nicht nachgewiesen. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass keine Eisenspezies aus dem Reaktor ausgetragen wurden. Jedoch findet ein Austrag von Mo-Oxid statt. Der Silizium-Peak kann dem Quarzglasreaktor zugeordnet werden.

Der Austrag von MoO_3 wird auch in der Literatur beschrieben und führt zur Katalysatordeaktivierung. Außerdem lagert sich dieses an kalten Stellen der Anlage ab und dadurch steigt der Druckverlust über die Anlage. [Soa2006]

7.6.2. Langzeitstabilität von auf Kieselsäure geträgerten V-Sb-Oxiden

In einem weiteren Schritt wurde die Langzeitstabilität von geträgerten V-Sb-Oxiden untersucht. Hierzu wurden die Katalysatoren der gleichen Prozedur unterzogen. Die Umsatzkurven sind für das auf pyrogener Kieselsäure geträgerte V-Sb-Oxid in Abbildung 7-43 gezeigt. Auch hier wurden 10 % (L L^{-1}) Methanol und Sauerstoff sowie eine Endtemperatur von 500 °C gewählt.

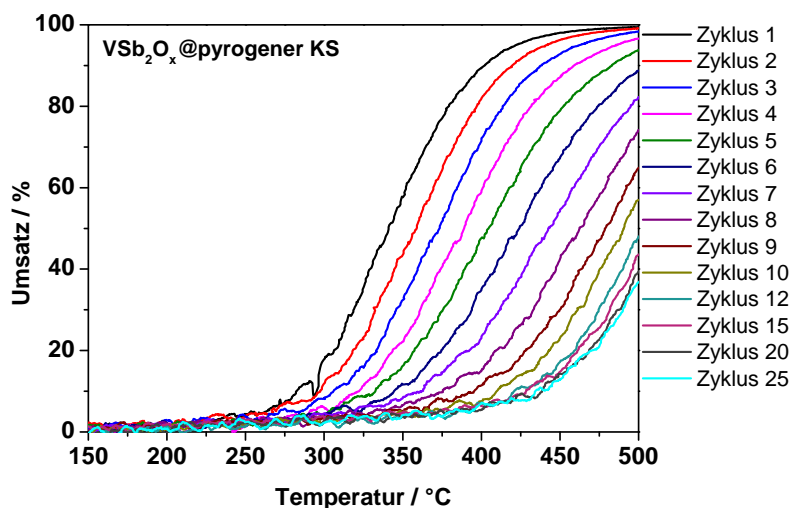


Abbildung 7-43: Langzeitstabilitätsversuche mit vorangegangener Vorbehandlung an VSb_2O_x @pyrogener Kieselsäure (zunächst Voroxidation 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff, Einfahrvorgang bei 450 °C für 90 Minuten 10 % (L L^{-1}) Methanol, 10 % (L L^{-1}) Sauerstoff) über 25 Reaktionszyklen (10 % (L L^{-1}) Methanol, 10 % (L L^{-1}) Sauerstoff, Heizrate 10 K min^{-1} , bis 500 °C) mit anschließender Reoxidation (6 % (L L^{-1}) Sauerstoff, 400 °C, 30 Minuten) bei einem Gesamtvolumenstrom von 50 mL min^{-1} bei einer Einwaage von 100 mg).

Der auf pyrogener Kieselsäure geträgerte Katalysator zeigt eine deutliche Desaktivierung mit steigender Zyklusanzahl. Der Umsatz sinkt von 89 % bei 400 °C im ersten Zyklus auf <10 % im 25-sten Zyklus ab. Die Desaktivierung des Katalysators ist deutlich stärker ausgeprägt als bei Fe-Mo-Oxiden.

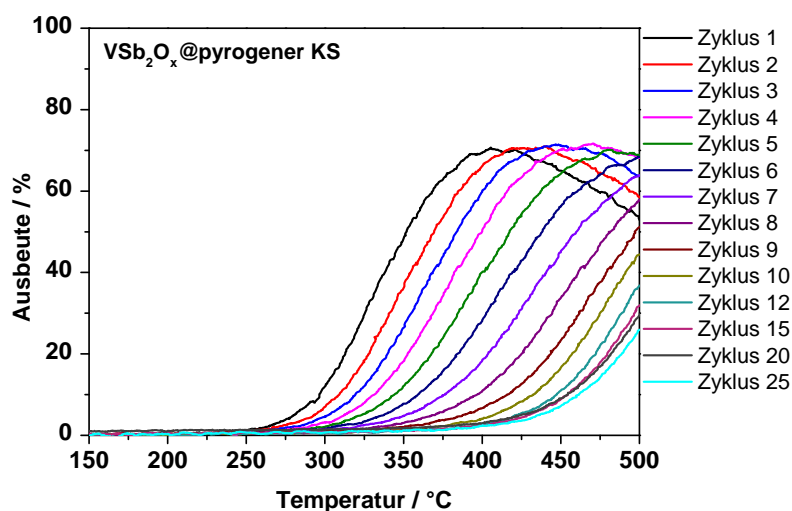


Abbildung 7-44: Langzeitstabilitätsversuche mit vorangegangener Vorbehandlung an VSb_2O_x @pyrogener Kieselsäure (zunächst Voroxidation 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff, Einfahrvorgang bei 450 °C für 90 Minuten 10 % (L L^{-1}) Methanol, 10 % (L L^{-1}) Sauerstoff) über 25 Reaktionszyklen (10 % (L L^{-1}) Methanol, 10 % (L L^{-1}) Sauerstoff, Heizrate 10 K min^{-1} , bis 500 °C) mit anschließender Reoxidation (6 % (L L^{-1}) Sauerstoff, 400 °C, 30 Minuten) bei einem Gesamtvolumenstrom von 50 mL min^{-1} bei einer Einwaage von 100 mg).

Auch die Ausbeuten sinken aufgrund sinkender Umsätze. Bei 400 °C liegt die Ausbeute im ersten Zyklus bei 70 % und im 25-sten Zyklus bei 5 %.

Die Desaktivierung des Katalysators ist über 25 Zyklen hinweg betrachtet so stark ausgeprägt, dass sich die Frage stellt, ob die gewählten Versuchsbedingungen eine zu starke Belastung verursachen. Sowohl die Endtemperatur bei 500 °C als auch die Feedzusammensetzung (10 % (L L⁻¹) Methanol und 10 % (L L⁻¹) Sauerstoff) sind sehr hoch. Aus diesem Grund wurde die Belastung des Katalysators verringert.

In einem ersten Ansatz wurde die Belastung des Katalysators reduziert, indem der Volumenanteil an Methanol und Sauerstoff verringert wurden. Hierzu wurden 4 % (L L⁻¹) Methanol und 3 % (L L⁻¹) Sauerstoff gewählt. Diese Bedingungen entsprechen den für 50 mg optimalen Mischungsverhältnisses von Sauerstoff und Methanol (vgl. Kapitel 7.3). Als Endtemperatur wurde zunächst 500 °C beibehalten.

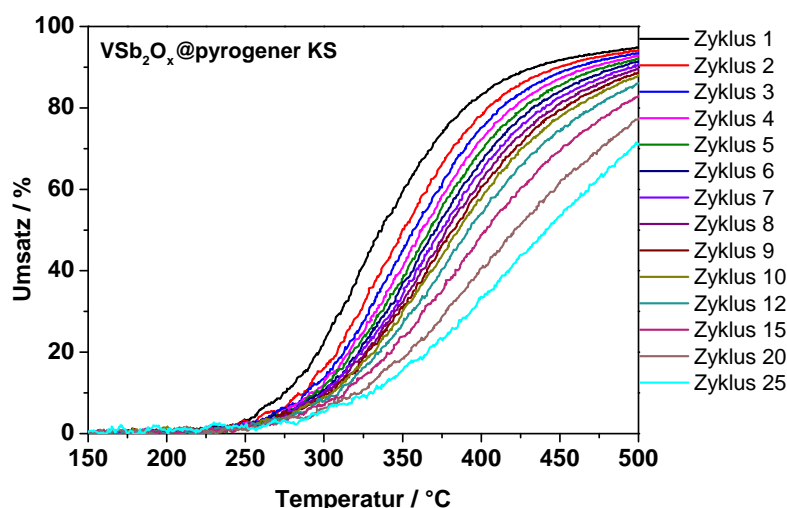


Abbildung 7-45: Langzeitstabilitätsversuche mit vorangegangener Vorbehandlung an VSb₂O_x@ pyrogener Kieselsäure (zunächst Voroxidation 6 % L L⁻¹ Sauerstoff, Einfahrtvorgang bei 450 °C für 90 Minuten 4 % (L L⁻¹) Methanol, 3 % (L L⁻¹) Sauerstoff) über 25 Reaktionszyklen (4 % (L L⁻¹) Methanol, 3 % (L L⁻¹) Sauerstoff, Heizrate 10 K min⁻¹, bis 500 °C) mit anschließender Reoxidation (6 % (L L⁻¹) Sauerstoff, 400 °C, 30 Minuten) bei einem Gesamtvolumenstrom von 50 mL min⁻¹ bei einer Einwaage von 50 mg).

Auch bei reduzierter Katalysatorbelastung erfolgt eine Desaktivierung. Diese ist jedoch im Vergleich geringer. So beträgt der Umsatz bei 400 °C im ersten Zyklus 83 % und im 25-sten Zyklus 34 %.



Abbildung 7-46: Austrag an einer kalten Stelle des Reaktors nach der Durchführung von Langzeitstabilitätsversuchen mit 25 Zyklen des V-Sb-Oxid-Katalysators geträgt auf pyrogener Kieselsäure.

Auch bei der Verwendung von V-Sb-Oxiden erfolgt ein Austrag der Aktivkomponente. Die Ablagerung, die sich nach 25 Reaktionszyklen unter Verwendung des V-Sb-Oxides ausbildet, weist eine bräunlich grüne Färbung auf (vgl. Abbildung 7-46). Unter dem Elektronenmikroskop ist keine definierte Form erkennbar.

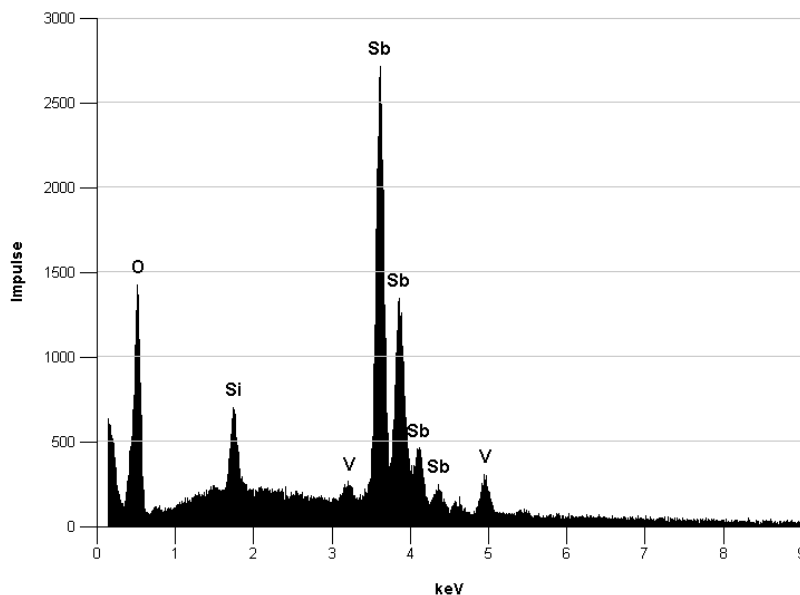


Abbildung 7-47: EDX der Ablagerung des V-Sb-Oxides nach 25 Zyklen im Quarzglasrohr.

Mittels EDX kann nachgewiesen werden, dass die Ablagerung sowohl Anteile an Vanadium- als auch Antimon-Oxiden aufweist (Abbildung 7-47). Anteilsmäßig werden mehr Antimon-Spezies als Vanadium-Spezies ausgetragen. Der eingesetzte Mischoxidkatalysator wies zu Beginn ein Vanadium zu Antimonverhältnis von 0,5 auf. Somit ist bereits im Katalysator mehr Antimon als Vanadium vorhanden. Eine genaue Charakterisierung der Zusammensetzung ist mit EDX jedoch nicht möglich. Dies könnte mittels einer ESCA-Sonde erfolgen.

Bezüglich des Austrags an Aktivmasse wurden zusätzlich TG-Untersuchungen durchgeführt. Durch die Bestimmung der Sublimationstemperatur des Austrags können Rückschlüsse auf die Fahrweise bzw. Endtemperatur der temperaturprogrammierten Reaktionen gezogen werden. Hierzu wurde das Glasrohr mit Ablagerung teilweise in die TG eingebracht und in der TG unter Inertgas auf 750 °C aufgeheizt.

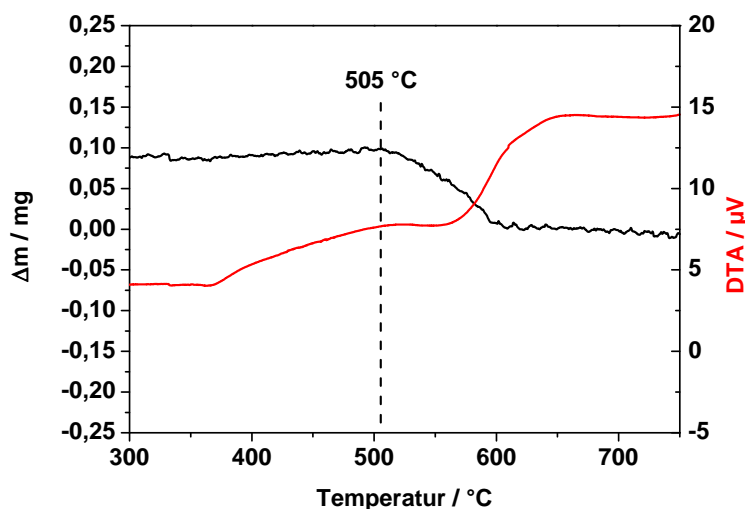


Abbildung 7-48: TG-Messung der Ablagerung nach 25 Reaktionszyklen des V-Sb-Oxides

Die Masse des Austrags nimmt unter Argonatmosphäre ab einer Temperatur von 505 °C ab. Unter den Bedingungen der TP-Reaktion kann die Temperatur des Katalysators lokal durch die Exothermie der Methanoxidation steigen und somit den Austrag an Aktivkomponente begünstigen.

Aus diesem Grund wurde in einem weiteren Langzeitstabilitätsversuch die Endtemperatur auf 440 °C erniedrigt. Auch wurde die Temperatur des Einfahrvorgangs auf 400 °C reduziert. Als Feedzusammensetzung wurde 4 % (L L^{-1}) Methanol und 3 % (L L^{-1}) Sauerstoff gewählt.

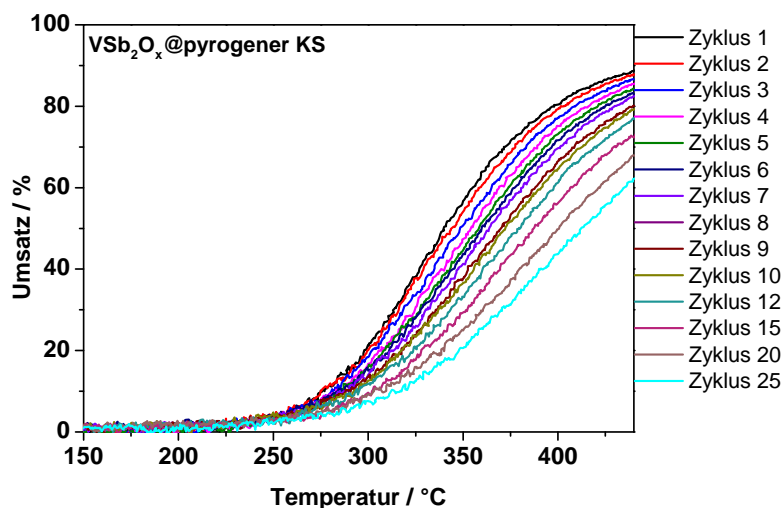


Abbildung 7-49: Langzeitstabilitätsversuche mit vorangegangener Vorbehandlung an VSb_2O_x @pyrogener KS (zunächst Voroxidation 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff, Einfahrvorgang bei 400 °C für 90 Minuten 4 % (L L^{-1}) Methanol, 3 % (L L^{-1}) Sauerstoff über 25 Reaktionszyklen (4 % (L L^{-1}) Methanol, 3 % (L L^{-1}) Sauerstoff, Heizrate 10 K min^{-1} , bis 440 °C) mit anschließender Reoxidation (6 % (L L^{-1}) Sauerstoff, 400 °C, 30 Minuten) bei einem Gesamtvolumenstrom von 50 mL min^{-1} bei einer Einwaage von 50 mg).

Auch bei diesen „milderen“ Bedingungen findet noch ein deutlicher Austrag und somit eine Desaktivierung des Katalysators statt. So nimmt der Umsatz bei 400 °C von 81 % im ersten Zyklus auf 44 % im 25-sten Zyklus ab.

Die Langzeitstabilität von auf Kieselsäuren geträgerten V-Sb-Oxiden ist somit während der Reaktion von Methanol zu Formaldehyd nicht gegeben. Dieser doch vergleichsweise hohe Austrag macht es nötig weitere V-Sb-Oxid-Systeme zu erproben. Der in dieser Arbeit verfolgte Ansatz ist der Austausch des Trägermaterials. Zunächst wurden Kieselsäuren aus unterschiedlichen Herstellungsprozessen als Trägermaterial eingesetzt.

7.7. Einfluss des Herstellungsprozesses des Trägers auf die katalytische Aktivität von V-Sb-Oxiden

Der Herstellungsprozess des Trägermaterials beeinflusst nicht nur die Morphologie des gebildeten Materials, sondern je nachdem, welche Edukte für die Herstellung verwendet werden, bleiben unterschiedliche Verunreinigungen zurück. Aus der Literatur ist bekannt, dass vor allem Kalium inhibiert [Wac1997]. Aus diesem Grund wurden geträgerte Vanadium-Antimon-Oxide auf verschiedenen Kieselsäuren hergestellt. Diese wurden charakterisiert und hinsichtlich ihres Umsatz- und Ausbeuteverhaltens miteinander verglichen. Als

Trägermaterialien wurden pyrogene Kieselsäure, natürliche Kieselsäure und Fällungskieselsäure verwendet.

7.7.1. Charakterisierung der Katalysatoren

Die präparierten Katalysatoren sowie die jeweiligen Trägermaterialien wurden zunächst hinsichtlich ihrer spezifischen Oberfläche charakterisiert. Diese sind in Tabelle 7-5 und Tabelle 7-6 aufgeführt.

Tabelle 7-5: BET-Oberflächen unterschiedlicher Kieselsäuren.

Material	BET-Oberfläche/ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
Pyrogene Kieselsäure	206
Natürliche Kieselsäure	139
Fällungskieselsäure	194

Tabelle 7-6: BET-Oberflächen von VSb_2O_x -Katalysatoren geträgert auf unterschiedlichen Kieselsäuren.

Material	BET-Oberfläche/ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
26VSb ₂ O _x @Pyrogene Kieselsäure	149
26VSb ₂ O _x @Natürliche Kieselsäure	99
26VSb ₂ O _x @Fällungskieselsäure	85

Die hergestellten Katalysatoren schwanken in ihrer spezifischen Oberfläche. So weist der auf pyrogene Kieselsäure geträgerte Katalysator mit $149 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ eine höhere Oberfläche als der auf Fällungskieselsäure geträgerte mit $85 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ auf. Bemerkenswert ist die große Abnahme der spezifischen Oberfläche der Fällungskieselsäure. Diese beträgt mehr als $100 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$.

Des Weiteren erfolgte eine Charakterisierung mit Hilfe der Rasterelektronmikroskopie. Die einzelnen Aufnahmen sind in Abbildung 7-50 dargestellt.

Die präparierten Katalysatoren weisen eine unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit auf. Pyrogene Kieselsäure als Trägermaterial führt zu einem Katalysator mit einer glatter Oberflächenstruktur. Hingegen weisen Katalysatoren auf Fällungskieselsäure und natürlicher Kieselsäure eine stark strukturierte Oberflächengestalt auf. Auch die reinen Trägermaterialien weisen schon diese Oberflächengestalt auf. Die REM-Aufnahmen der reinen Träger finden sich im Anhang.

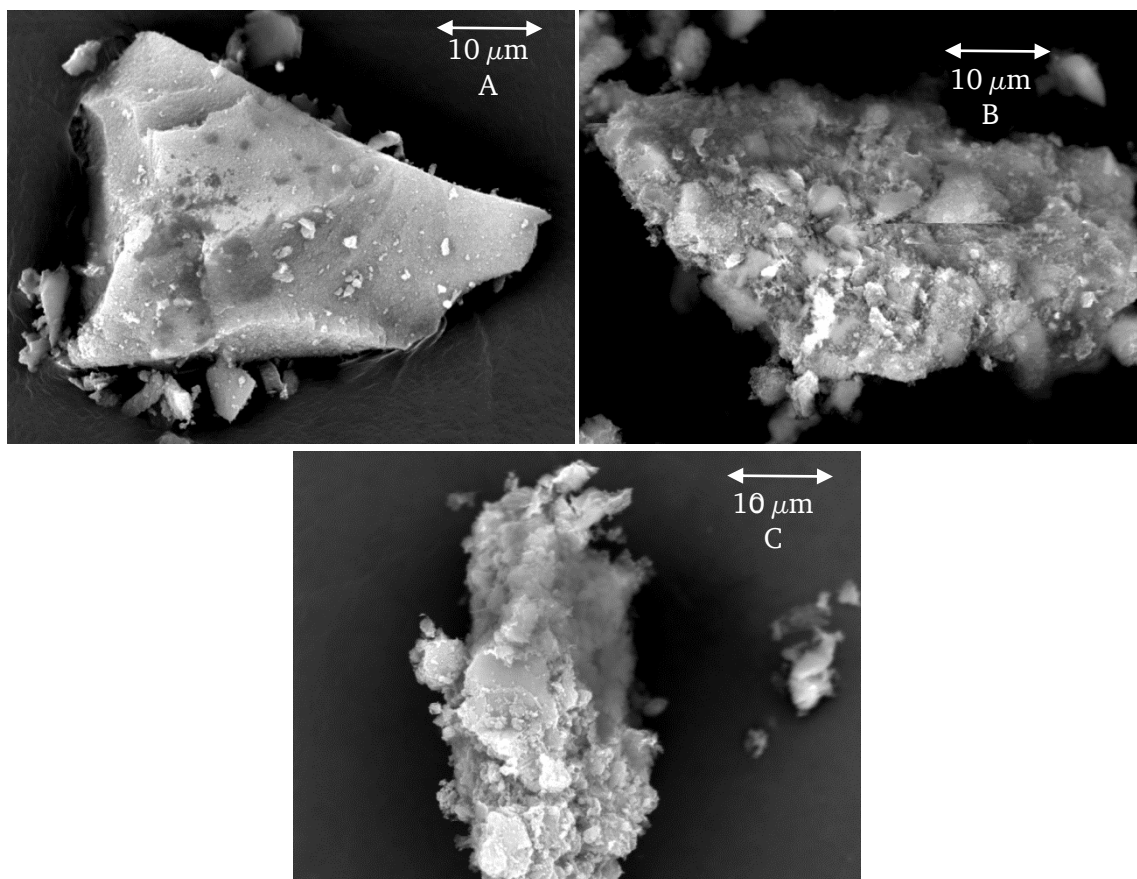


Abbildung 7-50: REM-Aufnahmen der Katalysatoren mit unterschiedlichen Kieselsäureträgern:
 A) $26\text{VSb}_2\text{O}_x$ @pyrogener Kieselsäure, B) $26\text{VSb}_2\text{O}_x$ @ Fällungskieselsäure, C) $26\text{VSb}_2\text{O}_x$ @natürlicher Kieselsäure.

Zusätzlich erfolgte eine Charakterisierung der Katalysatoren mittels XRD. Fällungs- und pyrogene Kieselsäure sind röntgenamorph. Die natürliche Kieselsäure weist sowohl amorphe Anteile als auch Reflexe von SiO_2 (Quarz) auf (siehe Kapitel 10.8 im Anhang).

Außerdem wurden ex-situ-DRIFTS-Messungen der Katalysatoren durchgeführt. Hierfür wurden diese auf $175\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt, sodass Feuchtigkeit entweichen konnte, und die Temperatur für 30 Minuten gehalten. Für die Untersuchungen wurden Katalysatoren mit steigendem Vanadiumgehalt auf allen drei Kieselsäureträgern präpariert. Dies wurde bereits in Abbildung 7-14 für Katalysatoren auf pyrogener Kieselsäure veranschaulicht. Nun wurde untersucht, ob die Abnahme der Schwingungsbande bei 3745 cm^{-1} für Katalysatoren auf pyrogener Kieselsäure auch auf Katalysatoren, welche auf anderen Kieselsäuren geträgert wurden, zu beobachten ist.

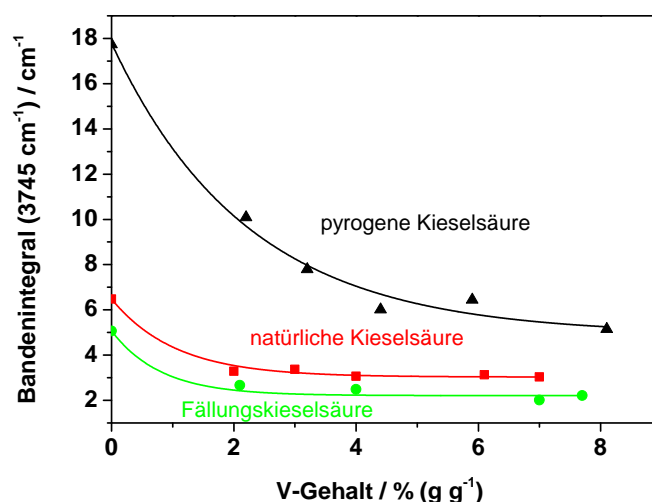


Abbildung 7-51: Verbrauch an terminalen, isolierten Silanolgruppen für Katalysatoren auf Kieselsäureträgern.

In Abbildung 7-51 ist das Bandenintegral, welches durch Dekonvolution erhalten wurde, gegen den Vanadiumgehalt aufgetragen. Es ist ersichtlich, dass eine Abnahme dieser Schwingungsbande unabhängig von der verwendeten Kieselsäure stattfindet. Die Bandenintegrale variieren jedoch abhängig vom verwendeten Träger. Das Integral an sich ist jedoch abhängig vom Absorptionsmodul. Dieses kann sich für die einzelnen Träger unterscheiden. Aus diesem Grund können Unterschiede der Fläche der Bandenintegrale auftreten. Zusammenfassend lässt sich für alle Katalysatorsysteme auf unterschiedlichen Kieselsäuren eine Bandenabnahme feststellen. Dadurch kann von einer Verankerung der V-O-Spezies an allen Trägern ausgegangen werden.

7.7.2. TP-Reaktionen der Katalysatoren auf verschiedenen Kieselsäureträgern

Die Katalysatoren wurden zunächst auf ihr Umsatz- und Selektivitätsverhalten untersucht. Jedoch variiert die spezifische Oberfläche dieser Katalysatoren stark (von 151 bis 89 m² g⁻¹). Diese starke Varianz kann dazu führen, dass Katalysatoren mit einer höheren Oberfläche eine höhere Aktivität aufweisen. Aus diesem Grund wurde die Ausbeuten der Katalysatoren bei gleichen Umsätzen miteinander verglichen.

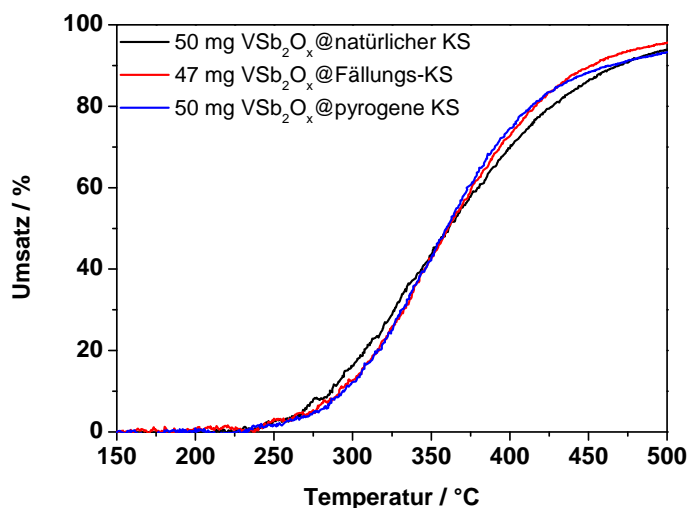


Abbildung 7-52: Umsätze der TP-Reaktionszyklen an unterschiedlicher Kieselsäureträgermaterialien (4 % L L⁻¹) Methanol, 3 % (L L⁻¹) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min⁻¹, Heizrate 10 K min⁻¹, Einwaagen 50 mg 26VSb₂O_x@Kieselsäure).

In Abbildung 7-52 sind die erzielten Umsätze und in Abbildung 7-54 die dazugehörigen Ausbeuten gegen die Temperatur aufgetragen. Es wurden jeweils 50 mg des Katalysators geträgert auf natürlicher Kieselsäure und pyrogener Kieselsäure eingewogen. Die Einwaage des Katalysators auf Fällungskieselsäure mit 47 mg gewählt werden. Somit sind kaum Unterschiede in der Einwaage nötig, um gleiche Umsätze zu erzielen und eine umfangreiche Massenvariation entfällt.

Durch die Tatsache, dass für ungefähr gleiche Umsatzkurven die gleiche Einwaage gewählt werden konnte, spielt die doch voneinander abweichende spezifische Oberfläche keine Rolle. Dies lässt den Schluss nah, dass die Zugänglichkeit und die Anzahl der aktiven Plätze gleich ist. Dies ist für unterschiedliche Oberfläche schematisch in Abbildung 7-53 gezeigt.

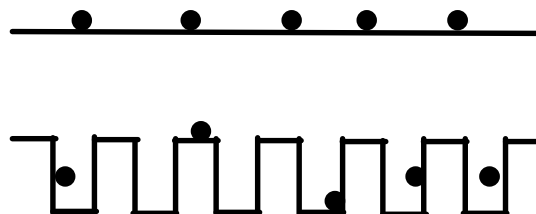


Abbildung 7-53: Schematische Darstellung verschiedener Oberflächen, bei denen die Anzahl und Zugänglichkeit gleich sein soll.

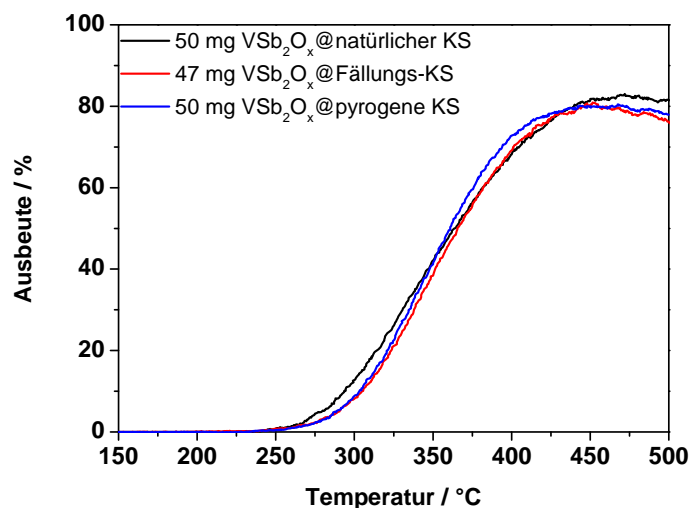


Abbildung 7-54: Ausbeute der TP-Reaktionszyklen an unterschiedlicher Kieselsäureträgermaterialien (4 % L L⁻¹) Methanol, 3 % (L L⁻¹) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min⁻¹, Heizrate 10 K min⁻¹, Einwaagen 50 mg 26VSb₂O_x@Kieselsäure).

Die in Abbildung 7-54 dargestellten Ausbeuten weisen ebenfalls den gleichen Verlauf auf. Folglich kommt es bei der Verwendung unterschiedlicher Kieselsäuren nicht zu einem Einfluss der BET-Oberfläche oder einem Einfluss durch andere Verunreinigungen bedingt durch verschiedene Herstellprozesse. Durch den Herstellungsprozess des Trägermaterials als solches kann lediglich die Oberfläche beeinflusst werden. Diese jedoch wirkt sich nicht auf das Umsatz- und Ausbeuteverhalten aus.

7.7.3. Langzeitstabilität von V-Sb-Oxiden geträgert auf verschiedenen Kieselsäuren

Auch Katalysatoren auf natürlicher und Fällungskieselsäure wurden hinsichtlich ihrer Langzeitstabilität untersucht. Es sollte die Frage geklärt werden, ob die Verankerung an diesen den Belastungen der Langzeitstabilitätsuntersuchungen standhält. Diese Katalysatoren wurden dem gleichen Versuchsablauf wie Katalysatoren auf pyrogener Kieselsäure unterzogen und die erhaltenen Umsatzkurven sind in Abbildung 7-55 und Abbildung 7-56 dargestellt.

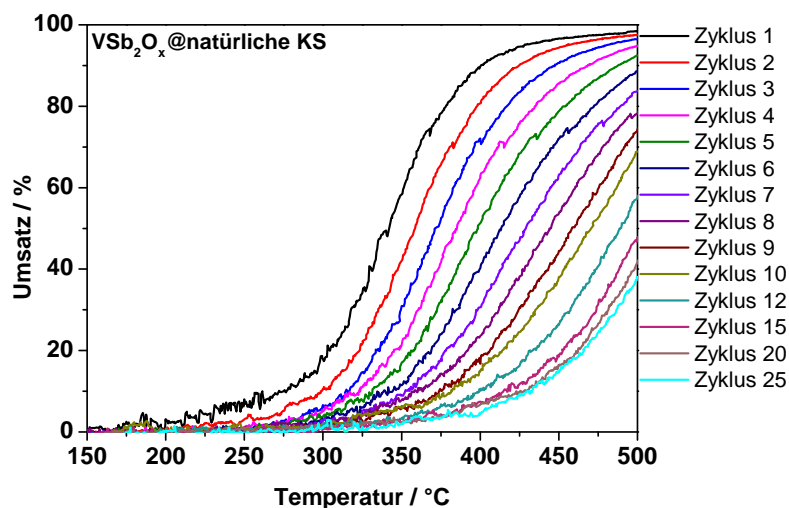


Abbildung 7-55: Langzeitstabilitätsversuche mit vorangegangener Vorbehandlung an VSb_2O_x @ natürlicher Kieselsäure (zunächst Voroxidation 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff, Einfahrvorgang bei 450 °C für 90 Minuten 4 % (L L^{-1}) Methanol, 3 % (L L^{-1}) Sauerstoff) über 25 Reaktionszyklen (10 % (L L^{-1}) Methanol, 10 % (L L^{-1}) Sauerstoff, Heizrate 10 K min^{-1} , bis 500 °C) mit anschließender Reoxidation (6 % (L L^{-1}) Sauerstoff, 400 °C, 30 Minuten) bei einem Gesamtvolumenstrom von 50 mL min^{-1} bei einer Einwaage von 100 mg).

Katalysatoren, sowohl auf natürliche und pyrogene Kieselsäure als auch Fällungskieselsäure, zeigen eine ausgeprägte Desaktivierung im Rahmen der durchgeführten Experimente (vgl. Abbildung 7-55 und Abbildung 7-56).

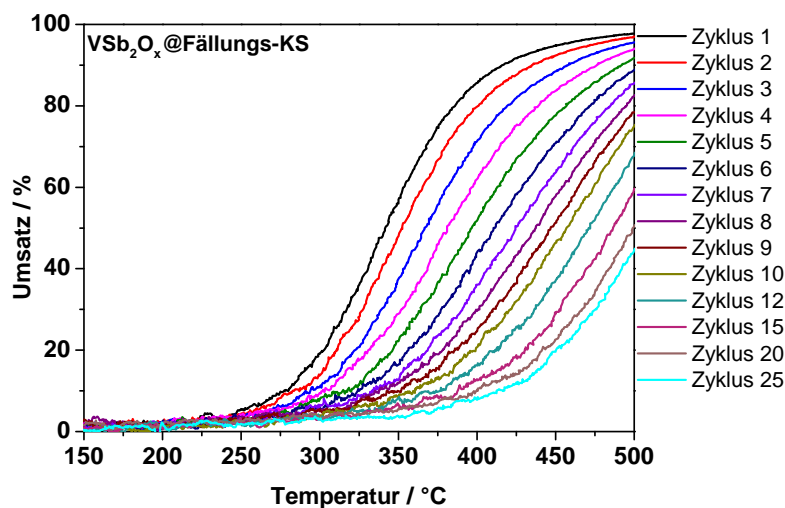


Abbildung 7-56: Langzeitstabilitätsversuche mit vorangegangener Vorbehandlung an VSb_2O_x @ Fällungskieselsäure (zunächst Voroxidation 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff, Einfahrvorgang bei 450 °C für 90 Minuten 4 % (L L^{-1}) Methanol, 3 % (L L^{-1}) Sauerstoff) über 25 Reaktionszyklen (10 % (L L^{-1}) Methanol, 10 % (L L^{-1}) Sauerstoff, Heizrate 10 K min^{-1} , bis 500 °C) mit anschließender Reoxidation (6 % (L L^{-1}) Sauerstoff, 400 °C, 30 Minuten) bei einem Gesamtvolumenstrom von 50 mL min^{-1} bei einer Einwaage von 100 mg).

Zusammenfassend beeinflusst der Herstellungsprozess weder das Umsatz- und Selektivitätsverhalten noch die Langzeitstabilität. Auch die Langzeitstabilität von Katalysatoren auf natürlicher Kieselsäure und Fällungskieselsäure ist ungenügend. Somit eignen sich Katalysatoren auf Kieselsäure geträgert generell nicht für den Einsatz in der Methanoxidation. Jedoch stellt das System des geträgerten Vanadium-Antimon-Oxides ein vielversprechendes Katalysatorsystem dar. Es weist hohe Ausbeute in einem großen Temperaturfenster auf. Aus diesem Grund wurden weitere Katalysatoren auf anderen Trägermaterialien untersucht. Ziel ist einen langzeitstabilen Katalysator auf V-Sb-Oxid-Basis zu finden.

7.8. Variation des Trägermaterials

In einem weiteren Schritt wurden verschiedene Trägermaterialien geträgerte Vanadium-Antimon-Oxide für die Partialoxidation von Methanol zu Formaldehyd untersucht. Der Einfluss des Trägers auf die Aktivität von V-Oxiden ist bekannt [Wac1997, Gao2002]. V-Sb-Oxide wurden bisher jedoch noch nicht untersucht. Als Trägermaterialien wurden für Oxidationsreaktionen gängige Trägermaterialien verwendet. Nach der Herstellung der Katalysatoren wurden diese charakterisiert und anschließend mittels temperaturprogrammierter Reaktionen auf ihr Aktivitäts- und Ausbeuteverhalten untersucht.

7.8.1. Charakterisierung der Katalysatoren

Die Charakterisierung der hergestellten Katalysatoren erfolgte mittels Stickstoff-Adsorptionsisotherme. Es wurde sowohl die spezifische Oberfläche der Trägermaterialien als auch der Katalysatoren bestimmt. Als Kieselsäure wurde die pyrogene Kieselsäure, die bereits in Kapitel 7.5 untersucht wurde, vergleichsweise herangezogen.

Tabelle 7-7: BET-Oberflächen der auf unterschiedlichen Trägern geträgerten V-Sb-Oxide.

Material	BET-Oberfläche/ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
TiO ₂	4
Al ₂ O ₃	141
ZrO ₂	5
CeO ₂	7
MgO	53
SiO ₂	206

Tabelle 7-8: BET-Oberflächen der auf unterschiedlichen Trägern geträgerten V-Sb-Oxide.

Material	BET-Oberfläche/ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
VSb ₂ Ox@TiO ₂	2
VSb ₂ Ox@Al ₂ O ₃	111
VSb ₂ Ox@ZrO ₂	4
VSb ₂ Ox@CeO ₂	7
VSb ₂ Ox@MgO	27
VSb ₂ Ox@SiO ₂	149

Die spezifische Oberfläche der Katalysatoren variiert beachtlich. So weist der auf TiO₂ geträgerte Katalysator eine spezifische Oberfläche von $2 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ auf wohingegen der auf SiO₂ (pyrogene Kieselsäure) geträgerte Katalysator eine Oberfläche von $149 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ aufweist.

Anschließend wurden die Katalysatoren mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Hierbei zeigen sich die unterschiedlichen Oberflächengestalten der Katalysatoren (siehe Abbildung 7-58).

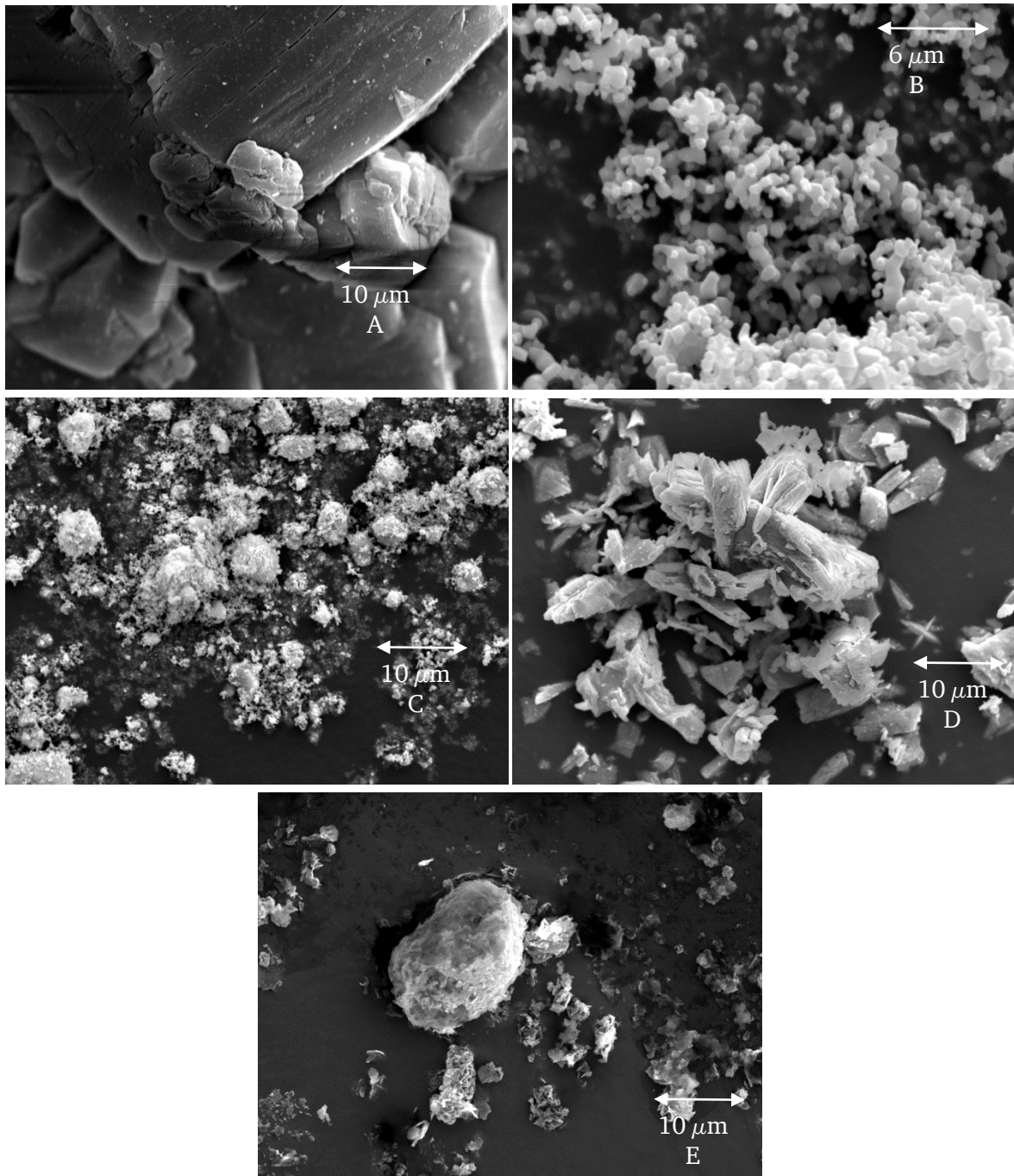


Abbildung 7-57: REM-Aufnahmen der Trägermaterialien:

A) Al_2O_3 , Vergrößerung 2000x, B) TiO_2 , Vergrößerung 5000x C) ZrO_2 , Vergrößerung 2000x, D) CeO_2 , Vergrößerung 2000x, E) MgO , Vergrößerung 2000x.

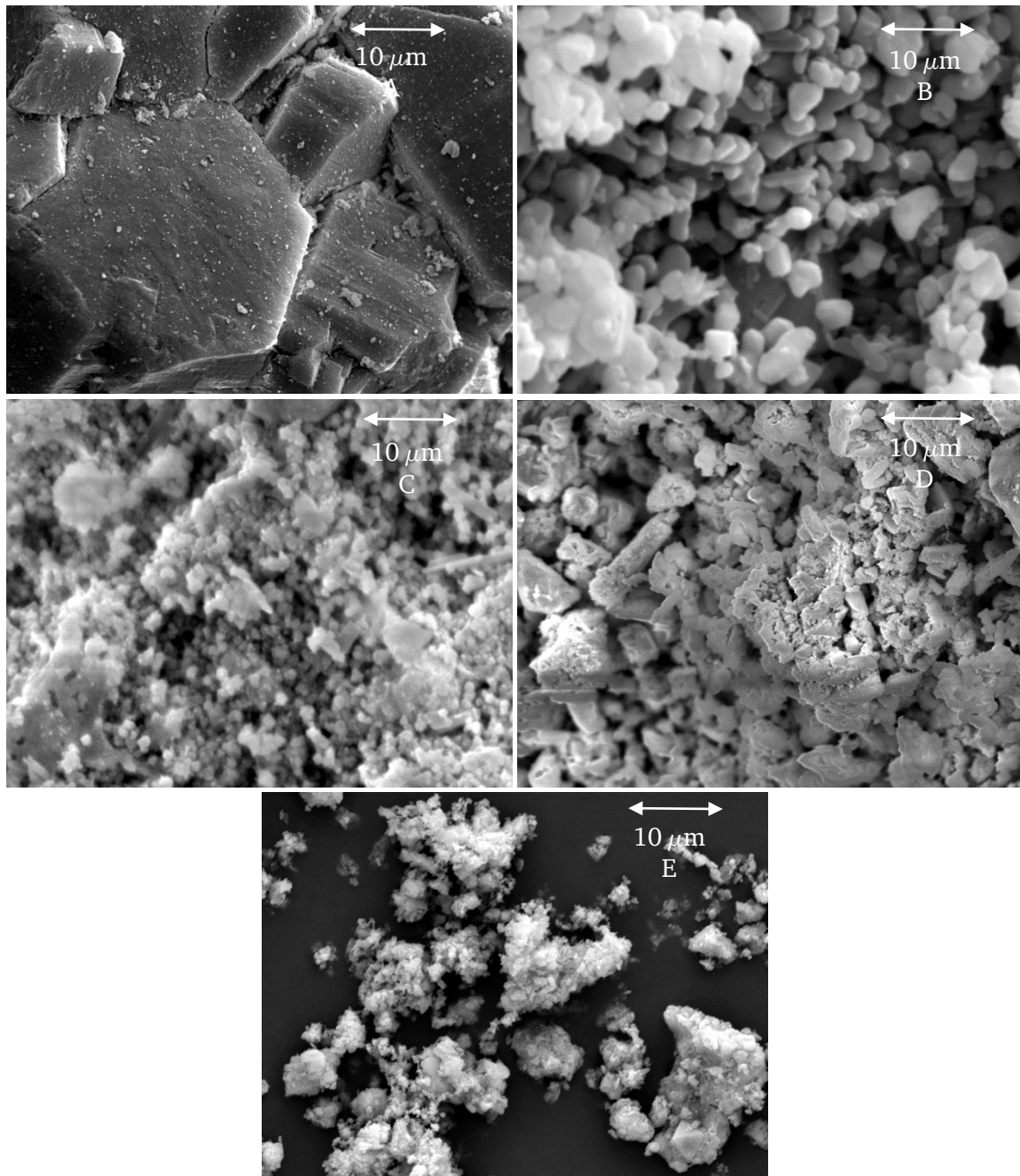


Abbildung 7-58: REM-Aufnahmen der Katalysatoren auf unterschiedlichen Trägern:

A) $\text{VSb}_2\text{O}_x @ \text{Al}_2\text{O}_3$, Vergrößerung 2000x, B) $\text{VSb}_2\text{O}_x @ \text{TiO}_2$, Vergrößerung 2000x C) $\text{VSb}_2\text{O}_x @ \text{ZrO}_2$, Vergrößerung 10000x, D) $\text{VSb}_2\text{O}_x @ \text{CeO}_2$, Vergrößerung 2000x, E) $\text{VSb}_2\text{O}_x @ \text{MgO}$, Vergrößerung 2000x.

Aluminiumoxid und das auf Aluminiumoxid geträgerte V-Sb-Oxid weisen eine glatten Oberflächengestalt und große Partikel auf. Titandioxid und der entsprechende V-Sb-Oxid-Katalysator hingegen liegen in kugelähnliche Formen vor. Die Partikel weisen einen Durchmesser im Bereich von wenigen Mikrometern auf. Aggretate mit inhomogener Oberflächengestalt entstehen bei der Verwendung von Zirkonium- und Ceroxid als Träger. Hier sind sowohl stäbchenförmige als auch runde Partikel zu erkennen. Auffällig ist, dass sich vor allem die Form von CeO_2 von der Form des geträgerten Katalysators unterscheidet.

7.8.2. Temperaturprogrammierte Reduktionen mit Wasserstoff an geträgerten V-Sb-Oxid-Katalysatoren

Nach der Charakterisierung der Katalysatoren wurden diese in einem weiteren Schritt hinsichtlich ihres Reduktionsverhaltens untersucht. Nach einer Voroxidation wurden die Katalysatoren mit 5 % (L L^{-1}) Wasserstoff temperaturprogrammiert reduziert. Die Einwaage der Katalysatoren betrug jeweils 50 mg.

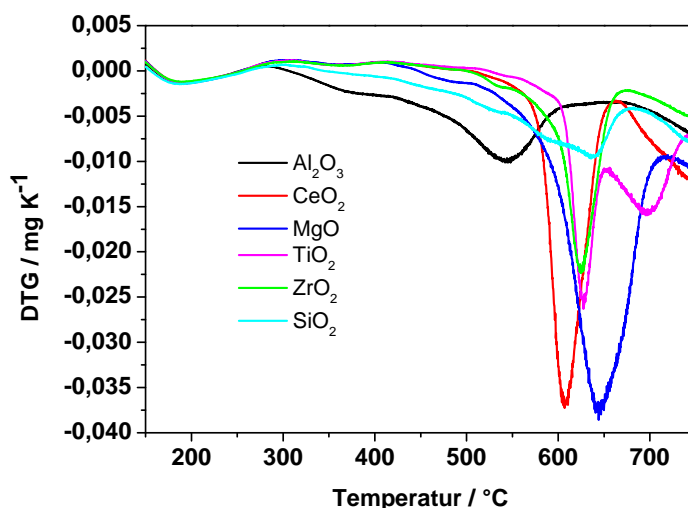


Abbildung 7-59: Temperaturprogrammierte Reduktionen mit Wasserstoff an Vanadium-Antimon-Oxiden geträgert auf diversen Trägern (Voroxidation: 400 $^{\circ}\text{C}$, 30 Minuten, 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff, Reduktion: Heizrate 10 K min^{-1} , 5 % (L L^{-1}) Wasserstoff, Endtemperatur 750 $^{\circ}\text{C}$, Einwaage jeweils 50 mg).

Die temperaturprogrammierte Reduktion mit Wasserstoff zeigt für die Katalysatoren ein voneinander abweichendes Reduktionsverhalten. Je nach Trägermaterial des Katalysators treten zum Einen unterschiedliche Reduktionspeaks und zum Anderen Reduktionspeaks in unterschiedlicher Intensität auf.

Katalysatoren auf Aluminiumoxid zeigen zwei erkennbare Peaks mit Maxima bei $\sim 375^{\circ}\text{C}$ und $\sim 550^{\circ}\text{C}$. Damit weist dieser Katalysator die geringsten Reduktionstemperaturen auf und sollte sehr aktiv sein. Der Katalysator auf Magnesiumoxid hingegen weist nur schwache Reduktionen bei zu einer Temperatur von 500 $^{\circ}\text{C}$ auf. Der Hauptreduktionspeak liegt bei 650 $^{\circ}\text{C}$ und die Temperatur ist für alle eingesetzten Trägermaterialien am höchsten. Auch die absolute Massenabnahme wurde für eine Auswertung herangezogen. Die Massenabnahme liegt für die Katalysatoren geträgert auf Al_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 und SiO_2 bei 2 mg. MgO weist eine Massenabnahme von 3 mg und ZrO_2 von 1 mg absolut auf.

Mittels dieser Untersuchungen werden folgende Reaktivitäten erwartet: Auf Aluminiumoxid geträgerte Katalysatoren sollten vielversprechend hohe Umsätze bei der gewünschten Reaktion erzielen. Wohingegen Katalysatoren geträgert auf Magnesiumoxid und Zirkoniumoxid geringere Umsätze aufweisen sollten. Aufgrund der hohen Temperatur des Reduktionsmaximums für den Katalysator auf Magnesiumoxid und der geringen absoluten Massenabnahme für den Katalysator auf Zirkoniumoxid.

Die Umsetzung von Methanol zu Formaldehyd an diesen Katalysatoren wurde in einem weiteren Schritt mittels temperaturprogrammierter Reaktionen in einer Kinetikapparatur mit Rohrreaktor untersucht.

7.8.3. Temperaturprogrammierte Reaktionen an geträgerten V-Sb-Oxid-Katalysatoren

Die katalytische Performance wurde mittels temperaturprogrammierter Reaktionen untersucht. Hierzu wurde während des Reaktionszykluses eine Feedgasmischung von 4 % (L L^{-1}) Methanol und 3 % (L L^{-1}) Sauerstoff eingesetzt. Die Anzahl der durchgeführten Zyklen betrug drei. Umsätze und Ausbeuten sind in Abbildung 7-60 und Abbildung 7-61 dargestellt.

Es wird deutlich, dass sich die Aktivitäten der Katalysatoren bei gleicher Einwaage deutlich unterscheiden. An Katalysatoren auf Aluminiumoxid und Titandioxid werden hohe Umsätze ($\sim 70\%$) auch bei niedrigen Temperaturen von $250\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht. Katalysatoren auf Magnesiumoxid und Ceroxid hingegen zeigen bei dieser Temperatur Umsätze unter 10% . Zieht man als Ursache für diese unterschiedlich hohe Aktivität die BET-Oberfläche in Betracht, so fällt ins Auge, dass Katalysatoren auf Titandioxid die kleinste spezifische Oberfläche aufweisen ($2\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) allerdings eine sehr hohe Aktivität zeigen. Auch liegt die spezifische Oberfläche für den Katalysator auf Magnesiumoxid im mittleren Bereich ($27\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) jedoch weist dieser einen geringen Umsatz bei Temperaturen bis $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (unter 20%) auf. Der Katalysator mit der höchsten Oberfläche (Trägermaterial: SiO_2) zeigt einen Umsatzverlauf, der im mittleren Bereich der untersuchten Katalysatoren liegt (Umsatz bei $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ beträgt 75%). Die Oberfläche kann somit nicht alleine als Erklärung der unterschiedlichen Aktivität dienen. Weitere Ansätze wären die Ausbildung unterschiedlicher V-Sb-Oxid-Spezies oder ein Einfluss des Trägermaterials durch eine Wechselwirkung der Oberfläche mit der Aktivkomponente.

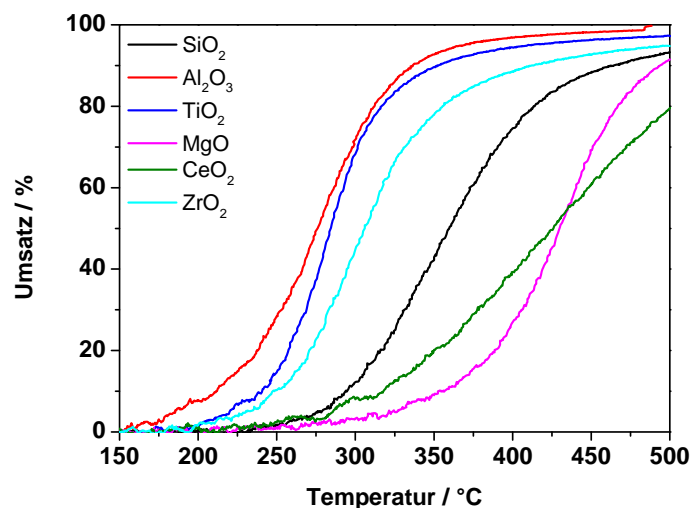


Abbildung 7-60: Umsätze der TP-Reaktionszyklen an V-Sb-Oxiden mit unterschiedlicher Trägermaterialien (4 % (L L⁻¹) Methanol, 3 % (L L⁻¹) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min⁻¹, Heizrate 10 K min⁻¹, Einwaagen 50 mg VSb₂O_x@Träger).

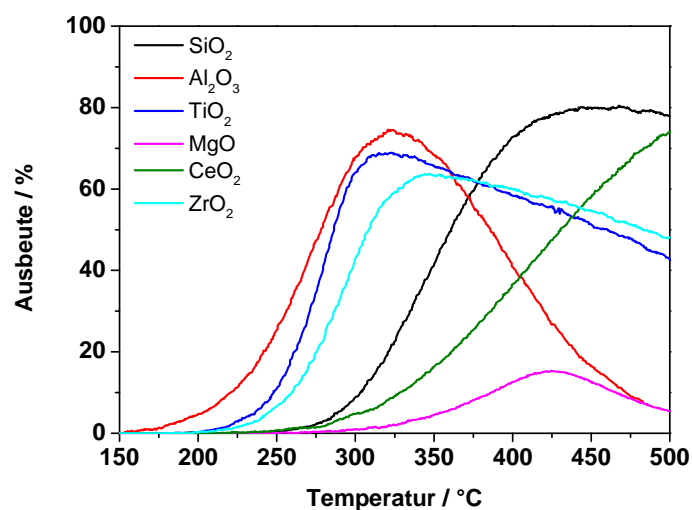


Abbildung 7-61: Ausbeuten der TP-Reaktionszyklen an V-Sb-Oxiden mit unterschiedlicher Trägermaterialien (4 % (L L⁻¹) Methanol, 3 % (L L⁻¹) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min⁻¹, Heizrate 10 K min⁻¹, Einwaagen 50 mg VSb₂O_x@Träger).

Der Ausbeuteverlauf ist in Abbildung 7-61 dargestellt. Es zeigt sich, dass Aluminiumoxid als Trägermaterial zwar zu hohen Umsätzen führt, jedoch bei Temperaturen über 325 °C vermehrt zur Totaloxidation neigt. Das Auftreten der Totaloxidation führt zu starken Ausbeuteeinbrüchen. Die Ausbeute beträgt bei 500 °C unter 10 %. Titandioxid und Zirkoniumoxid weisen beide etwas geringere Ausbeutemaxima auf (69 % für Katalysatoren auf Titandioxid und 64 % für Katalysatoren auf Zirkoniumoxid im Vergleich zu 74 % für Aluminiumoxid). Jedoch sinkt die Ausbeute bei hohen Temperaturen nicht so stark ab und es

werden immer noch Ausbeuten über 40 % bei Temperaturen von 500 °C erreicht. Dies erlaubt einen höheren möglichen Temperaturbereich während der Fahrweise in einem bestimmten Ausbeutebereich. Katalysatoren auf Siliciumdioxid weisen sehr hohe Ausbeuten bei Temperaturen im Bereich von 400 bis 500 °C auf. Katalysatoren auf Magnesiumoxid weisen nur eine maximale Ausbeute von unter 20 % auf. Sie sind für die Reaktion von Methanol zu Formaldehyd uninteressant. Hohe Ausbeuten von ~70 % bei 500 °C können mit dem auf Ceroxid geträgerten Katalysator erzielt werden.

Tabelle 7-9: Vergleich der verschiedenen Trägermaterialien anhand ihrer Performance und stofflichen Daten aus der Literatur [Fie2006, Jar2010, Kri 1993, App 2005, Sch2013].

Träger	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	CeO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
U _{max} MeOH / %	93	98	95	79	99	90
Y _{max} / %	80	68	63	73	75	15
BET / m ² g ⁻¹	149	2	4	7	111	27
pH _{pez}	1,8-3	5-7	6,6-6,9	6,7-8,6	8,5-9	12-12,5
	sauer	→				basisch

In Tabelle 7-9 wurde der Umsatz an Methanol sowie die Ausbeute an Formaldehyd mit stofflichen Daten wie der Oberfläche des Katalysators und der Acidität/Basizität des Trägermaterials gegenübergestellt. Weder eine Korrelation der Oberfläche des Katalysators noch der Acidität des Trägers konnte nachgewiesen werden. Sowohl Katalysatoren geträgert auf SiO₂ (pH_{pez}=1,8-3) als auch Al₂O₃ (pH_{pez}=8,5-9) weisen eine hohe Aktivität und hohe Ausbeuten auf, obwohl die Acidität dieser Träger doch stark voneinander abweicht. Als Maß der Acidität der Trägermaterialien wurde der isoelektrische Punkt gewählt.

Tabelle 7-10: Vergleich der verschiedenen Trägermaterialien anhand ihrer Performance und der Elektronegativität anhand von Literaturdaten [Wac2005].

Träger	CeO ₂	ZrO ₂	TiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
U _{max} MeOH / %	79	95	98	90	99	93
Y _{max} / %	73	63	68	15	75	80
Elektronegativität (nach Sanderson)/ eV	0,915	1,00	1,13	1,42	1,55	1,74
	→					

Ebenfalls kann kein Zusammenhang zwischen der Elektronegativität und dem Umsatz bzw. der Ausbeute festgestellt werden. Diese Korrelation wurde in der Literatur für geträgerte Vanadium-Oxide gefunden [Wac2005], kann jedoch nicht auf geträgerte Vanadium-Antimon-Oxide übertragen werden.

Die Untersuchung wurden anhand zweier Katalysatoren weitergeführt. Hierzu ist es nicht nur nötig, dass die Katalysatoren eine ausreichende Aktivität für die Methanoxidation aufweisen sondern auch das Wertprodukt Formaldehyd selektiv gebildet wird. Aus diesem Grund wurde der Katalysator auf Titandioxid gewählt. Dieser wurde auf seine Langzeitstabilität untersucht und Unterschiede zu dem zuvor verwendeten Katalysatorsystem (V-Sb-Oxid geträgert auf SiO_2) herausgearbeitet.

7.9. Vergleich von auf Titandioxid geträgerten Katalysatoren mit auf Siliciumdioxid geträgerten Katalysatoren

Die Untersuchung von Katalysatoren, bei denen Titandioxid als Trägermaterial verwendet wurde, wurde weitergeführt und mit den bereits vorhandenen Messungen des Katalysators auf Siliciumdioxid verglichen. Ziel der Untersuchungen ist ein langzeitstabiler Katalysator für die Methanoxidation zu finden.

Aus diesem Grund wurde der Katalysator bestehend aus V-Sb-Oxid geträgert auf Titandioxid ebenfalls auf seine Langzeitstabilität hin untersucht. Auch hier wurden 25 Reaktionszyklen durchlaufen.

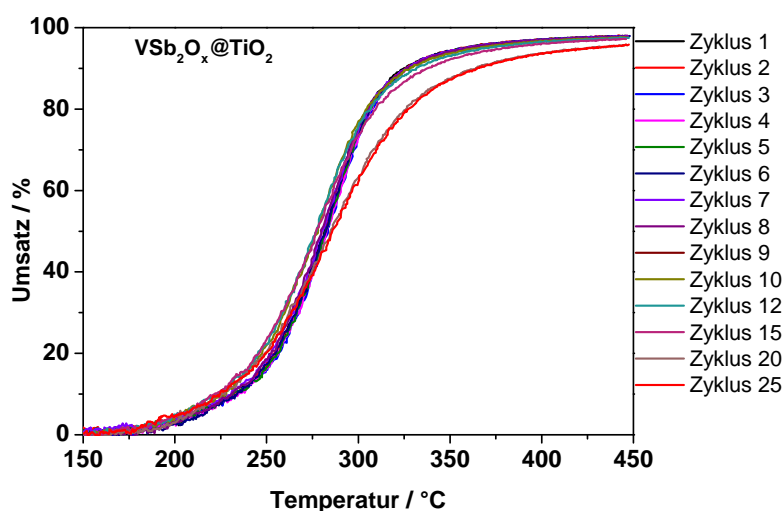


Abbildung 7-62: Langzeitstabilitätsversuche mit vorangegangener Vorbehandlung an $\text{VSb}_2\text{O}_x/\text{TiO}_2$ (zunächst Voroxidation 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff, Einfahrvorgang bei 400 °C für 90 Minuten 4 % (L L^{-1}) Methanol, 3 % (L L^{-1}) Sauerstoff) über 25 Reaktionszyklen (4 % (L L^{-1}) Methanol, 3 % (L L^{-1}) Sauerstoff, Heizrate 10 K min^{-1} , bis 440 °C) mit anschließender Reoxidation (6 % (L L^{-1}) Sauerstoff, 400 °C, 30 Minuten) bei einem Gesamtvolumenstrom von 50 mL min^{-1} bei einer Einwaage von 50 mg).

In einem ersten Ansatz wurde das auf Titandioxid geträgerte V-Sb-Oxid während der Langzeitstabilitätsversuche auf eine Endtemperatur von 440 °C beheizt. Als

Feedgaszusammensetzung wurde 4 % (L L^{-1}) Methanol und 3 % (L L^{-1}) Sauerstoff gewählt. Die Umsatzverläufe sind in Abbildung 7-62 dargestellt.

Anders als bei auf Siliciumdioxid geträgerte V-Sb-Oxiden zeigen auf Titandioxid geträgerte V-Sb-Oxide bis zum 15ten Zyklus nur eine geringfügige Aktivitätsabnahme. Allerdings sinkt diese dann für Zyklus 20 und 25 ab. Somit kann bei diesem Katalysator von einer hohen Langzeitstabilität unter den gewählten Bedingungen gesprochen werden. Die Formaldehydausbeute ist in Abbildung 7-63 dargestellt.

Die Ausbeuteverläufe von auf Titandioxid geträgertem V-Sb-Oxid zeigen, dass die Ausbeute auch bis zum 15ten Zyklus nur geringfügig sinkt. Für Zyklus 20 und 25 kommt es zu einer Verschiebung der Ausbeutemaxima von 325 °C zu 340 °C im Vergleich zu vorherigen Zyklen.

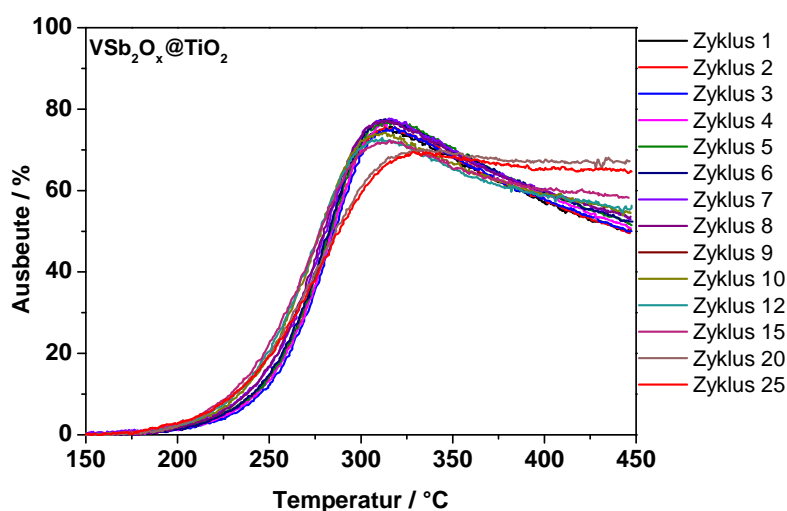


Abbildung 7-63: Langzeitstabilitätsversuche mit vorangegangener Vorbehandlung an VSb₂O_x@TiO₂ (zunächst Voroxidation 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff, Einfahrvorgang bei 400 °C für 90 Minuten 4 % (L L^{-1}) Methanol, 3 % (L L^{-1}) Sauerstoff) über 25 Reaktionszyklen (4 % (L L^{-1}) Methanol, 3 % (L L^{-1}) Sauerstoff, Heizrate 10 K min⁻¹, bis 440 °C) mit anschließender Reoxidation (6 % (L L^{-1}) Sauerstoff, 400 °C, 30 Minuten) bei einem Gesamtvolumenstrom von 50 mL min⁻¹ bei einer Einwaage von 50 mg)

In einem weiteren Versuch wurde die Endtemperatur von 440 °C auf 500 °C erhöht. Die auftretenden Pulse in Zyklus 25 und Zyklus 9 sind auf ein Pulsen des Sauerstoff MFCs zurückzuführen. Bei dieser Messung ist zu beobachten, dass mit steigender Zahl an durchlaufenen Zyklen der Umsatz bei 350 °C von 94 % im ersten Zyklus auf 87 % im 25-sten Zyklus absinkt. Dieser geringe Ausbeuteverlust ist für die gewählten Bedingungen hinnehmbar und der Katalysator kann als ausreichend stabil in Reaktionszyklen bis 500 °C betrachtet werden. Bei keinem Versuch konnte ein Austrag an der kalten Stelle des Reaktors

beobachtet werden. Somit wurde ein langzeitstabiler Katalysator basierend auf V-Sb-Oxid gefunden.

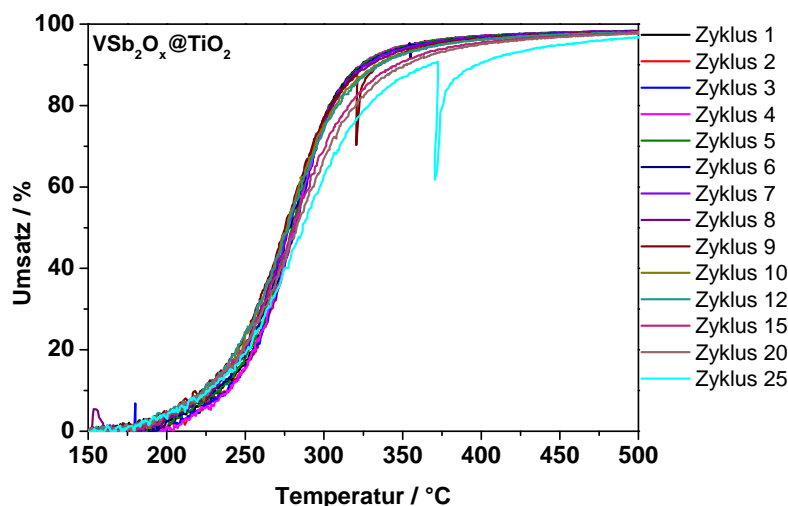


Abbildung 7-64: Langzeitstabilitätsversuche mit vorangegangener Vorbehandlung an $\text{VSb}_2\text{O}_x @ \text{TiO}_2$ (zunächst Voroxidation 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff, Einfahrvorgang bei 400 °C für 90 Minuten 4 % (L L^{-1}) Methanol, 3 % (L L^{-1}) Sauerstoff) über 25 Reaktionszyklen (4 % (L L^{-1}) Methanol, 3 % (L L^{-1}) Sauerstoff, Heizrate 10 K min^{-1} , bis 500 °C) mit anschließender Reoxidation (6 % (L L^{-1}) Sauerstoff, 400 °C, 30 Minuten) bei einem Gesamtvolumenstrom von 50 mL min^{-1} bei einer Einwaage von 50 mg)

Die Versuche zur Katalysatordesaktivierung wurden in Abbildung 7-65 zusammengefasst.

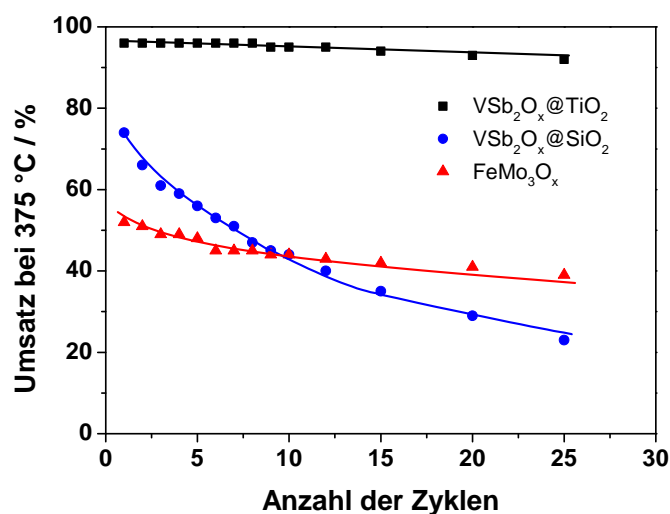


Abbildung 7-65: Desaktivierung von VSb_2O_x -Katalysator geträgert auf TiO_2 und SiO_2 sowie FeMo_3O_x nach Alessandrini über die Anzahl der durchgeführten temperaturprogrammierten Reaktionen mit Methanol, dargestellt durch den Umsatz bei 375 °C.

Bei geträgertem V-Sb-Oxid auf Titandioxid ist zunächst nur ein geringer Abfall des Umsatzes mit steigender Zyklenzahl zu verzeichnen. Hingegen nimmt die Aktivität des Fe-Mo-Oxides vor allem in den ersten fünf Zyklen ab. Der auf TiO_2 geträgerte Katalysator ist langzeitstabiler als Fe-Mo-Oxid.

Es stellt sich die Frage, wieso dieser Katalysator im Vergleich zum auf Siliciumdioxid geträgerten Katalysator langzeitstabiler ist. Die beiden Katalysatoren sollen deshalb im Folgenden miteinander verglichen werden. Zunächst wurde der auf Titandioxid geträgerte Katalysator röntgendiffraktometrisch untersucht (Abbildung 7-66).

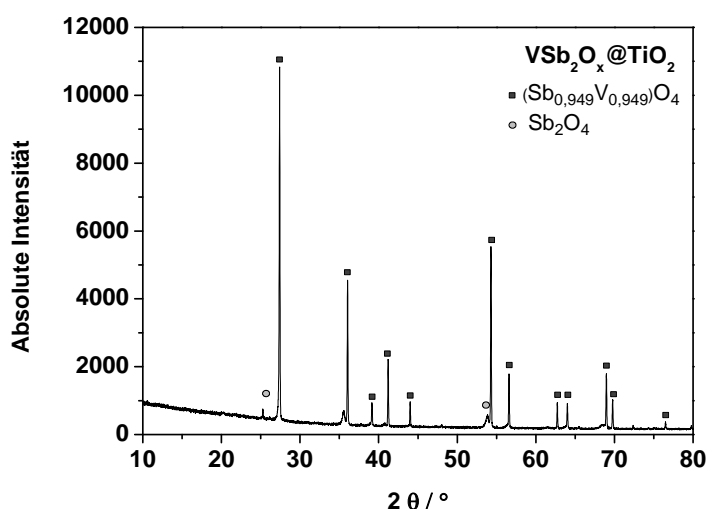


Abbildung 7-66: Röntgenbeugungsdiagramm der Katalysatorprobe VSb_2O_x ($26\% \text{ g g}^{-1}$) geträgert auf Titandioxid. Die Reflexe im Röntgenbeugungsdiagramm von geträgertem V-Sb-Oxid auf Titandioxid können den Phasen $\text{Sb}_{0,949}\text{V}_{0,949}\text{O}_4$ und Sb_2O_4 zugeordnet werden. Somit existiert wie bei ungeträgertem V-Sb-Oxid sowohl eine Mischoxidphase als auch eine Antimonoxidphase (vgl. Kapitel 7.1.1). Ein Reflex kann nicht zugeordnet werden ($2\theta = 36^\circ$).

Die beschriebenen Reflexe können nicht mit denen des Katalysators auf Siliciumdioxid verglichen werden, denn Siliciumdioxid ist röntgenamorph und dadurch kann die Phasenzusammensetzung mittels XRD nicht bestimmt werden.

In weiterführenden Untersuchungen wurden temperaturprogrammierten Reaktionen mit unterschiedlichen Katalysatormassen durchgeführt. Durch eine Massenvariation sollten gleiche Umsatzverläufe für unterschiedliche Katalysatoren identifiziert werden, sodass die Ausbeutekurven miteinander verglichen werden können. Hierzu wurden die Einwaagen im

Bereich von 15-38 mg für den auf TiO_2 geträgerten Katalysator gewählt. Die Einwaagen des auf SiO_2 geträgerten Katalysators lagen zwischen 25 und 100 mg.

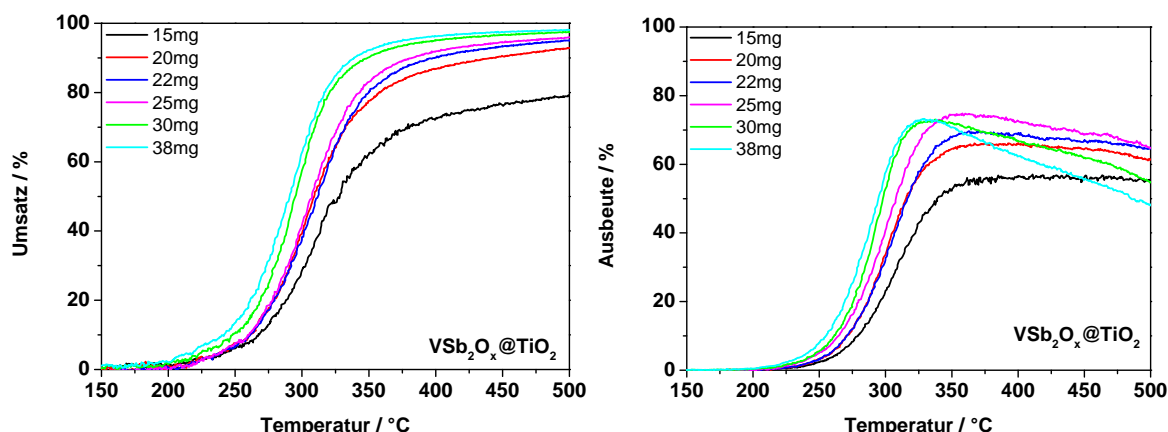


Abbildung 7-67: Umsatz an Methanol und Ausbeute an Formaldehyd der TPRkt an $\text{VSb}_2\text{O}_x@\text{TiO}_2$, (4 % (L L^{-1}) Methanol, 3 % (L L^{-1}) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen zwischen 15 und 38 mg).

Die Umsatz- und Ausbeutekurven für unterschiedliche Einwaagen an Katalysator ($\text{VSb}_2\text{O}_x@\text{TiO}_2$) sind in Abbildung 7-67 dargestellt. Auch die Einwaage von Katalysatoren auf Siliciumdioxid wurde variiert. Hierfür wurden zwischen 25 und 100 mg Katalysator eingewogen (vgl. Abbildung 7-68). Die Vervierfachung der Masse führt zu höheren Umsätzen, die in etwa den Umsatzverläufen von Katalysatoren auf Titandioxid bei einer Einwaage von 22 mg ähneln.

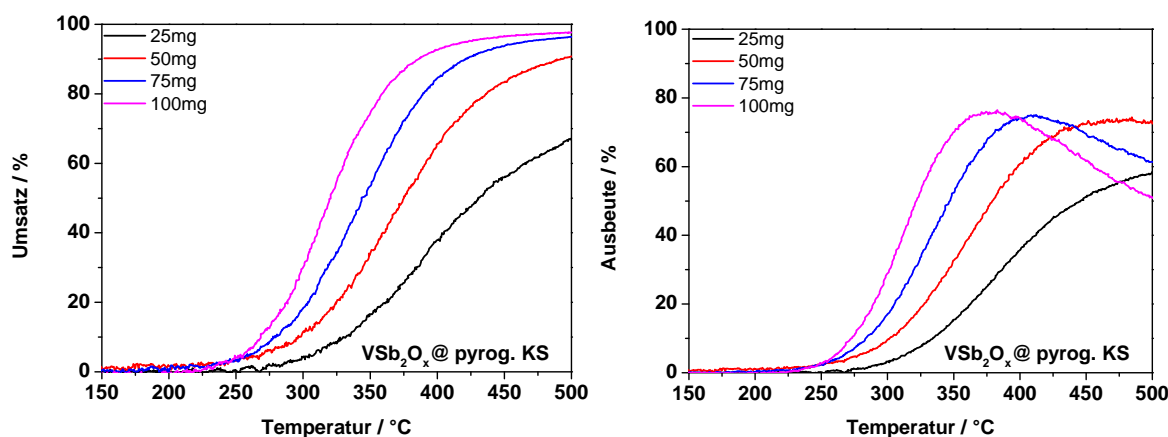


Abbildung 7-68: Umsatz an Methanol und Ausbeute an Formaldehyd der TPRkt an $\text{VSb}_2\text{O}_x@\text{pyrog. KS}$, (4 % (L L^{-1}) Methanol, 3 % (L L^{-1}) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen zwischen 25 und 100 mg).

Die Einwaage von 22 mg des Katalystors geträgert auf Titandioxid ist in Abbildung 7-69 einer Einwaage von 100 mg des auf Siliciumdioxid geträgerten V-Sb-Oxides gegenübergestellt.

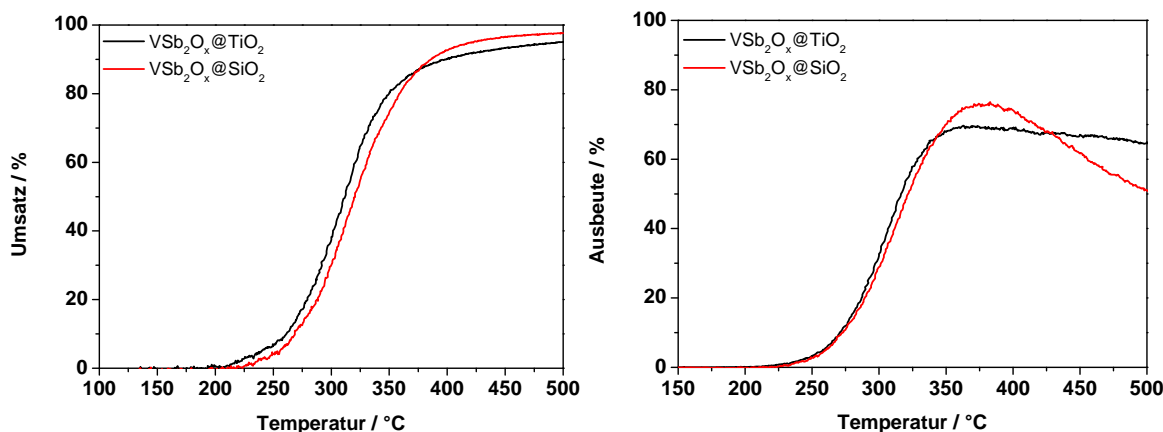


Abbildung 7-69: Umsatz an Methanol und Ausbeute an Formaldehyd der TPRkt an geträgertem V-Sb-Oxid auf TiO_2 und SiO_2 , (4 % (L L^{-1}) Methanol, 3 % (L L^{-1}) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaage $\text{VSb}_2\text{O}_x@\text{TiO}_2$: 22 mg und $\text{VSb}_2\text{O}_x@\text{SiO}_2$: 100mg).

Die Umsatzkurven zeigen annähernd den gleichen Verlauf. Die Ausbeutekurven beider Katalysatoren verlaufen bis zu Temperaturen von $325 \text{ }^\circ\text{C}$ gleich. Danach liegt die Ausbeute des auf Kieselsäure geträgerten Katalysators höher. Die größte Abweichung beider Ausbeutekurven in diesem Bereich liegt bei $375 \text{ }^\circ\text{C}$ und beträgt 7 %. Der auf Kieselsäure geträgert Katalysator erreicht eine maximale Ausbeute von 76 % bei $375 \text{ }^\circ\text{C}$. Anschließend sinkt die Ausbeute bis auf 50 % bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ab. Bei hohen Temperaturen liegt die Ausbeute des auf Titandioxid geträgerten Katalysators über der des auf Siliciumdioxid geträgerten Katalysators. So weist der Katalysator auf Titandioxid bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ immer noch eine Ausbeute von 64 % auf. Die Totaloxidation wird bei diesem Katalysatoren im Vergleich weniger stark bevorzugt. Dem Grund für dieses unterschiedliche Ausbeuteverhalten bei gleichem Umsatzverlauf sowie dem doch deutlich unterschiedlichem Langzeitverhalten wurde in weiteren Untersuchungen nachgegangen.

Mittels DRIFT-Spektroskopie konnte eine Verankerung der Vanadiumspezies an der Oberfläche von Siliciumdioxid durch die Abnahme der terminalen, isolierten Silanolgruppen nachgewiesen werden (vgl. Kapitel 7.2.1). Aus diesem Grund wurde auch der Katalysator auf Titandioxid geträgert und das reine Titandioxid mittels Ex-situ-DRIFT-Spektroskopie untersucht. Die Messungen erfolgten nach einer 45 minütigen Temperierung bei $175 \text{ }^\circ\text{C}$ mit KBr als Referenz. Die Spektren des Titandioxids sowie des auf Titandioxid geträgerten V-Sb-Oxids sind in Abbildung 7-70 dargestellt.

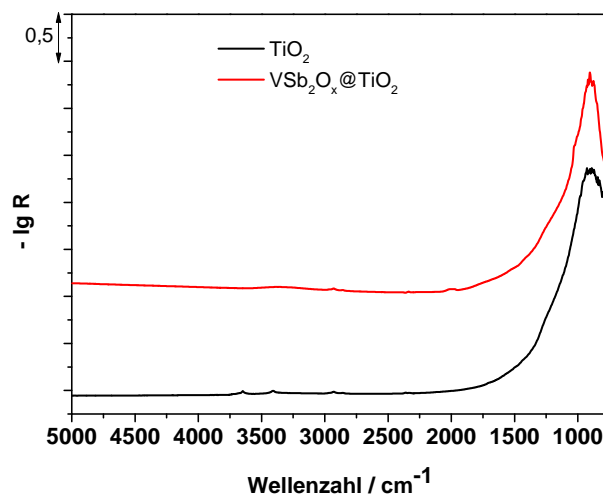


Abbildung 7-70: DRIFT-Spektren von auf Titandioxid geträgerten V-Sb-Oxid- und Titandioxid als Referenz bei einer Temperatur von 175 °C (Hintergrund: KBr).

Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass auf Titandioxid keine bzw. kaum OH-Gruppen vorhanden sind, im Gegensatz zum Siliciumdioxid. Siliciumdioxid zeigt deutliche Schwingungen im OH-Bereich. Bei etwa 1000 cm^{-1} sind Metalloxyd-Schwingungen zu erkennen. Unterschiede zwischen dem Trägermaterial und dem präparierten Katalysator lassen sich erst in einer vergrößerten Darstellung erkennen (Abbildung 7-71).

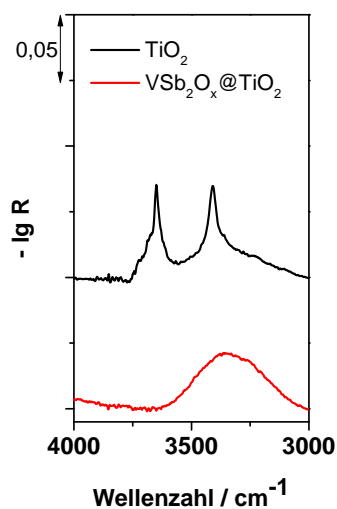


Abbildung 7-71: Vergrößerter Ausschnitt der DRIFT-Spektren von auf Titandioxid geträgerten V-Sb-Oxid- und Titandioxid als Referenz bei einer Temperatur von 175 °C (Hintergrund: KBr).

Das Titandioxid weist Schwingungsbanden bei 3648 cm^{-1} und 3407 cm^{-1} auf. Die Bande bei 3648 cm^{-1} ist nach der Präparation des Katalysators nicht mehr zu erkennen. Diese und die Bande bei 3407 cm^{-1} kann isolierten Titanol-Spezies zugeordnet werden [Dav2003]. Die Schwingung bei 3407 cm^{-1} könnte sich zumindest teilweise unter der breiten Schwingungsbande bei 3348 cm^{-1} des Katalysators verbergen. Somit lässt sich eine Abnahme isolierter Titanolspezies erkennen. Das Aufwachsen der breiten Schwingungsbande kann auf neue OH-Gruppen durch die Zugabe des Mischoxides zurückgeführt werden. Somit scheinen auch bei der Verwendung von Titandioxid isolierte Titanolgruppen verbraucht zu werden und Vanadiumspezies am Trägermaterial zu verankern.

Die Katalysatoren wurden in einem weiteren Schritt mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Mit Hilfe der Raman-Spektroskopie lässt sich kristallines Vanadium(V)-oxid durch eine Bande bei 994 cm^{-1} nachweisen [Rou2008, Chl2011, Jeh1996]. Schwingungen im Bereich von 1000 cm^{-1} werden im Ramanspektrum nicht von den Schwingungen des Trägermaterials überlagert [Wac1996].

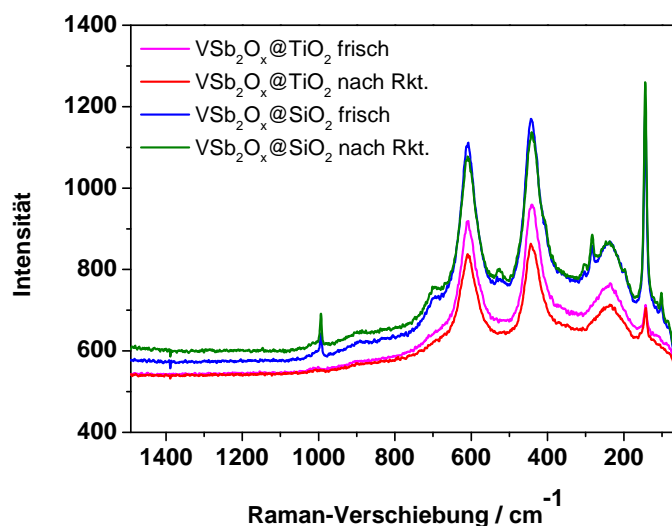


Abbildung 7-72: Raman-Spektren der V-Sb-Katalysatoren auf Silicium- und Titandioxid nach der Präparation und nach der Reaktion (nach drei temperaturprogrammierten Reaktionen), Laser: 532 nm.

Bei einer Wellenzahl von 610 cm^{-1} sind Schwingungsbanden erkennbar, die auf die V-O-V Streckschwingung von polymeren Vanadiumspezies zurückzuführen sind [Liu2003] und unabhängig vom Trägermaterial nachweisbar sind. Eine V=O Schwingungsbande disperser Vanadiumoxid-Spezies um 1030 cm^{-1} wurde nicht nachgewiesen. Weitere Schwingungsbanden sind den Trägermaterialien zuzuordnen (445 cm^{-1} TiO₂ (Rutil) [Hat1991] 440 cm^{-1} SiO₂ [Inu1997]). Die breite Bande zwischen $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ wird der rutilen VSbO_x-Phase zugeordnet [Gue2002, Gue2008, Pie2001]. Die Schwingungsbanden bei

994, 699, 526 und 283 cm^{-1} weisen auf kristallines V_2O_5 hin [Olt1999, Roo1980, Zho2001]. Die Schwingungsbande bei 143 cm^{-1} wird in der Literatur sowohl Gitterschwingungen des TiO_2 [Ohs1978, Por1967] als auch V_2O_5 zugeordnet [Gao1999, Gao2008].

Tabelle 7-11: Zuordnung der Wellenzahlen.

Wellenzahl / cm^{-1}	Spezies/Zuordnung	Literatur
994	V=O-Schwingung, Vanadium(V)-oxid	[Rou2008, Chl2011, Jeh1996]
699, 526, 283	Vanadium(V)-oxid	[Olt1999, Roo1980, Zho2001]
445	Titandioxid	[Hat1991]
440	Siliciumdioxid	[Inu1997]
610	V-O-V-Streckschwingung, polymerer V-Spezies	[Liu2003]
1030	V=O-Schwingung isolierter, terminaler V-Spezies	[Tat 1997, Zha2010, Ban2000]

Es wurden nicht nur frisch präparierte Proben untersucht, sondern auch zwei Katalysatoren nach der Reaktion (drei Reaktionszyklen). Im Raman-Spektrum wären Coke-Banden bei 1650 und 1350 cm^{-1} sichtbar [Wen1992]. Banden, die von Coke stammen könnten, konnten bei beiden Katalysatoren nicht nachgewiesen werden.

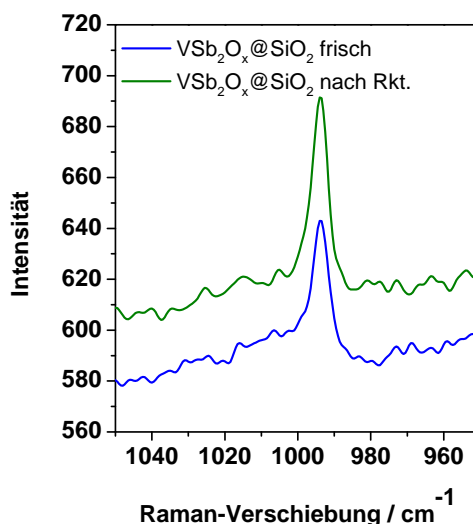


Abbildung 7-73: Ausschnitt aus dem Raman-Spektren der V-Sb-Katalysatoren auf Siliciumdioxid nach der Präparation und nach der Reaktion (nach drei temperaturprogrammierten Reaktionen), Laser: 532 nm.

Mittels der Ramanmessungen wird ersichtlich, dass sich auf Katalysatoren geträgert auf Siliciumdioxid kristallines Vanadiumpentoxid bildet. Somit liegen auf beiden Katalysatoren verschiedene Aktivkomponentenphasen vor. Die Vanadiumspezies auf geträgertem Siliciumdioxid neigt dazu zu agglomerieren und eine separate Vanadiumpentoxidphase auszubilden. In Abbildung 7-73 ist ein Ausschnitt der Ramanspektren bei ungefähr 1000 cm^{-1} gezeigt. Es lässt sich nach der Reaktion eine Zunahme der Fläche der Schwingung bei 995 cm^{-1} erkennen. Diese wurde auch bei allen weiteren Schwingungsbanden des kristallinen V_2O_5 nachgewiesen. Unter den Bedingungen der Methanoxidation kommt es somit zusätzlich zur Bildung von Vanadiumpentoxids.

Diese Erkenntnis führt zu einer weiteren Frage: Wenn die Vanadium-Spezies auf verschiedenen Trägermaterialien in unterschiedlichen Phasen vorliegt, weist Vanadium (bei gleicher Probenhistorie) auch unterschiedliche Oxidationszustände auf? Dies wurde mittels XPS-Messungen untersucht. Hierzu wurden sowohl Katalysatoren direkt nach der Präparation verwendet (frisch) als auch Katalysatoren, welche mittels TP-Reaktionen in drei Reaktionszyklen bereits untersucht wurden (n. Rkt.). Die Bestimmung der Elementkonzentration an der Oberfläche erfolgte mittels einer ESCA-Sonde.

In den nachfolgenden Abbildungen ist das Vanadium $2p_{3/2}$ -Spektrum gezeigt.

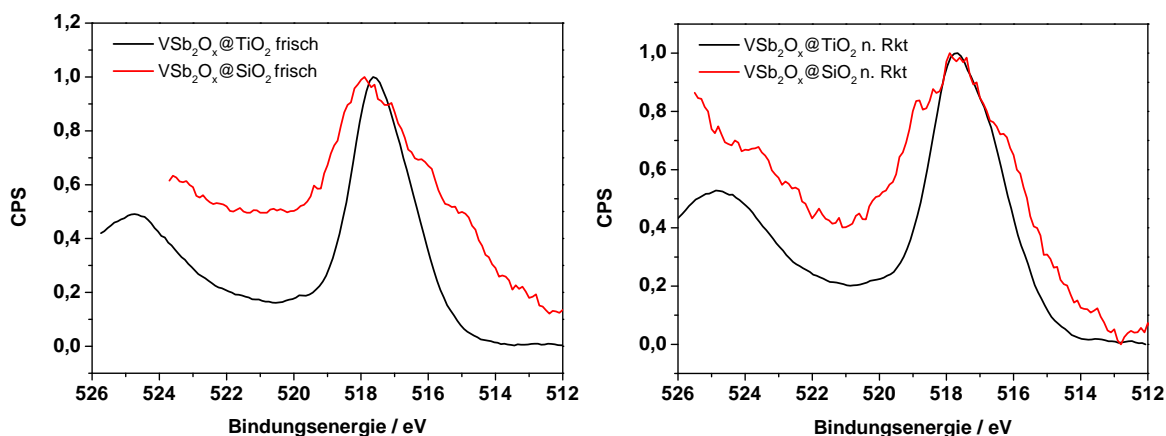


Abbildung 7-74: XPS-Spektrum von V-Sb-Oxiden geträgert auf Titandioxid und Siliciumdioxid, Detailansicht des $V\ 2p_{3/2}$ -Level (links: frisch, rechts: n. Rkt.).

Das Peakmaximum liegt bei beiden Katalysatoren sowohl bei den frisch präparierten als auch bei den Katalysatoren nach drei Reaktionszyklen bei 517 eV oder geringfügig höher. Diese Bindungsenergie deutet auf überwiegend Vanadium mit der Oxidationsstufe $+5$ hin. Die Literaturwerte sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt:

Tabelle 7-12: Bindungsenergien verschiedener Vanadiumoxide [Col1987, Nef1977, Sch1983].

	Bindungsenergie / eV
V_2O_3	515,7
V_2O_4	516,3
V_2O_5	517,4

Der Oxidationszustand des Antimons liegt ebenfalls überwiegende bei +5. Dies kann aus dem Antimon $3d_{3/2}$ -Spektrum geschlussfolgert werden, welches in Abbildung 7-75 dargestellt ist.

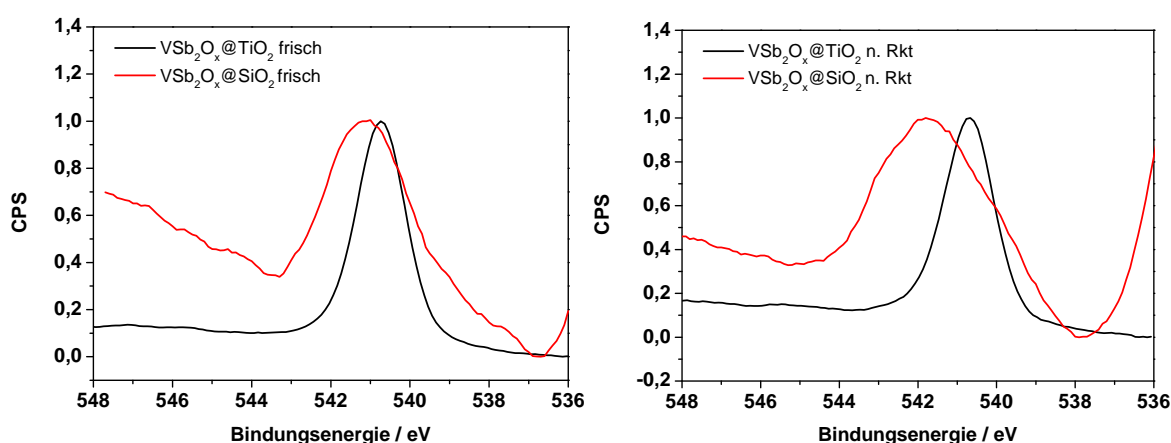


Abbildung 7-75: XPS-Spektrum von V-Sb-Oxiden geträgert auf Titandioxid und Siliciumdioxid, Detailansicht des Sb $3d_{3/2}$ -Levels (links: frisch, rechts: n. Rkt.).

Die Literaturwerte verschiedener Antimonoxide sind in Tabelle 7-13 dargestellt [Izq1987]. Auch hier ist ersichtlich, dass dies für alle Katalysatoren gleichermaßen zutrifft.

Tabelle 7-13: Bindungsenergien verschiedener Antimonoxide [Izq1987].

	Bindungsenergie / eV
Sb_2O_3	539,3
Sb_2O_5	540,1

Mittels der XPS-Messungen konnte gezeigt werden, dass alle Elemente überwiegend im gleichen Oxidationszustand vorliegen. Zusätzlich wurden die Elementkonzentrationen an der Oberfläche mit Hilfe einer ESCA-Sonde bestimmt. Diese sind in Tabelle 7-14 aufgelistet.

Tabelle 7-14: ESCA-Elementkonzentrationen von geträgerten V-Sb-Oxiden nach der Präparation (frisch) und nach drei Reaktionszyklen (n. Rkt.).

Material	C /% (at at ⁻¹)	O /% (at at ⁻¹)	N /% (at at ⁻¹)	Si /% (at at ⁻¹)	Ti /% (at at ⁻¹)	V /% (at at ⁻¹)	Sb /% (at at ⁻¹)
VSb ₂ O _x @SiO ₂ , frisch	3,0	64,5	-	30,7	-	0,7	1,1
VSb ₂ O _x @SiO ₂ , n. Rkt.	4,4	62,4	-	30,2	-	0,6	2,4
VSb ₂ O _x @TiO ₂ , frisch	23,8	50,1	1,6	-	4,0	8,1	12,5
VSb ₂ O _x @TiO ₂ , n. Rkt.	26,5	49,4	2,6	-	3,5	9,5	8,5

Die SiO₂- und TiO₂-geträgerten Vanadium-Antimon-Oxide weisen deutliche Unterschiede in ihrer Oberflächenzusammensetzung auf. Die V-Sb-Oxid-Katalysatoren geträgert auf SiO₂ zeigen einen Anteil an Silicium von 30 %, welcher entsprechend des Si2p-Detailspektrums der Gegenwart von SiO₂ zugeordnet werden kann. Im Vergleich dazu liegt der Anteil an Titan für das V-Sb-Oxid geträgert auf TiO₂ bei 4 %. Letztere kann laut Ti2p-Detailspektrum TiO₂ zugeordnet werden. Auffällig ist auch der hohe atomare Anteil an Kohlenstoff von über 20 % für diesen Katalysator. Vermutlich stammt dieser aus der bei der Präparation verwendeten Oxalsäure.

Der Anteil von V und Sb an der Katalysatoroberfläche unterscheidet sich deutlich für die beiden Katalysatorsysteme. V-Sb-Oxid geträgert auf TiO₂ weist deutlich höhere atomare Anteile von V und Sb im Vergleich zu V-Sb-Oxid geträgert auf SiO₂ auf. Der Anteil an Vanadium beträgt für den Katalysator geträgert auf TiO₂ nach der Präparation 8,1 % (at at⁻¹). Im Gegensatz dazu weist der Katalysator geträgert auf SiO₂ lediglich 0,7 % (at at⁻¹) auf. Der Anteil an Antimon beträgt 12,5 % (at at⁻¹) für auf TiO₂ geträgerte Katalysator und 1,1 % (at at⁻¹) für den Katalysator geträgert auf SiO₂.

Tabelle 7-15: ESCA-Elementkonzentrationen und daraus berechnete Sb/V-Verhältnisse von geträgerten V-Sb-Oxiden nach der Präparation (frisch) und nach drei Reaktionszyklen (n. Rkt.).

Material	V /% (at at ⁻¹)	Sb /% (at at ⁻¹)	Sb/V /% (at at ⁻¹)
VSb ₂ O _x @SiO ₂ , frisch	0,7	1,1	1,6
VSb ₂ O _x @SiO ₂ , n. Rkt.	0,6	2,4	4,0
VSb ₂ O _x @TiO ₂ , frisch	8,1	12,5	1,5
VSb ₂ O _x @TiO ₂ , n. Rkt.	9,5	8,5	0,9

Zunächst weisen die beiden präparierten Katalysatoren ungefähr das gleiche atomare Sb/V-Verhältnis von 1,5 und 1,6 an der Oberfläche auf. Nach drei temperaturprogrammierten Reaktionszyklen ist jedoch ein deutlicher Unterschied zu erkennen. V-Sb-Oxid geträgert auf SiO₂ ist an der Oberfläche an Vanadium-Spezies verarmt (siehe Tabelle 7-15) und weist ein atomares Sb/V-Verhältnis von 4 auf. Bei V-Sb-Oxiden geträgert auf TiO₂ steigt der atomare Anteil an Vanadium nach dem Durchlaufen von 3 Reaktionszyklen von 8,1 auf 9,5 an.

Die Beladung des V-Sb-Oxids geträgert auf SiO₂ liegt mit 4 VO_x pro nm² oberhalb der Monolayer-Oberflächen-Bedeckung. Experimentell wurde eine maximale Monolayer-Oberflächenbedeckung für SiO₂ von 2,3 VO_x pro nm² bestimmt [Hess2004]. Vanadiumoxide weisen nur eine geringe Neigung zur Spreitung auf der Oberfläche von auf [Wac1997]. Der Grund hierfür ist die starke Abstoßung zwischen Siliciumdioxid und Vanadiumoxid. Dadurch kommt es auch zur Bildung von großen, kristallinen V₂O₅-Partikeln. Mittels XPS und Ramanspektroskopie konnte die Bildung von kristallinem V₂O₅ jetzt auch für geträgerte Vanadium-Antimon-Oxide bestätigt werden.

V-Sb-Oxid geträgert auf TiO₂ weist hingegen einen sehr geringen atomaren Anteil von Titan an der Oberfläche auf. Die Beladung dieses Katalysators liegt mit 134 VO_x pro nm² deutlich oberhalb der Monolayer-Oberflächen-Bedeckung (7-8 VO_x pro nm² [Deo1994, Wac1996, Wac2011]). V-Sb-Oxid bedeckt die Oberfläche von Titandioxid somit fast vollständig. Die treibende Kraft für die Stabilität ist die geringere freie Energie dieser strukturellen Anordnung im Vergleich zur freien Energie der Oberfläche des Trägers [Was1997].

Die geringere Stabilität der Oberflächenspezies führt im Fall von geträgerten V-Sb-Oxiden auf SiO₂ zum Austrag an Aktivkomponente und dadurch zur Desaktivierung des Katalysators. Bei

der Verwendung von TiO_2 als Trägermaterial entstehen hingegen stabile Katalysatoren für die Partialoxidation von Methanol.

7.9.1. Zusammenfassung – Vergleich geträgerter Vanadium-Antimon-Oxide auf Siliciumdioxid und Titandioxid

Aufgrund der nicht akzeptablen Langzeitstabilität von auf Siliciumdioxid geträgerten Vanadium-Antimon-Oxiden wurde ein alternatives Trägermaterial für die Anwendung in der Methanoloxidation erprobt. Titandioxid zeichnet sich durch ein vielversprechendes Aktivitäts- und Ausbeuteprofil aus und aufgrund dessen wurden die Versuche mit diesem Trägermaterial weitergeführt.

V-Sb-Oxide geträgert auf Titandioxid weisen eine höhere Langzeitstabilität im Vergleich zu Fe-Mo-Oxiden für die Partialoxidation von Methanol zu Formaldehyd auf. Diese sind über 25 Zyklen vergleichsweise stabil und zeigt eine gleichbleibend gute Performance. Damit stellen V-Sb-Oxide geträgert auf TiO_2 eine mögliche Alternative zum existierenden Katalysatorsystem Fe-Mo-Oxid dar. Weitere Arbeiten zur Optimierung von Umsatz und Selektivität sollten durchgeführt werden. Die Zugabe von geeigneten Promotoren oder eine Änderung der Kalzinierungsbedingungen könnten erste Ansätze sein. Auch sollten in einem weiteren Schritt Langzeituntersuchungen unter stationären Bedingungen durchgeführt werden.

Das Katalysatorsystem Vanadium-Antimon-Oxid geträgert auf Titandioxid weist zwei röntgendiffraktometrisch bestimmte Phasen auf. So konnte die Phase $\text{V}_{0,949}\text{Sb}_{0,949}\text{O}_4$ und die Phase Sb_2O_4 nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu auf Siliciumdioxid geträgerten Katalysator ist kein kristallines Vanadiumpentoxid im Raman-Spektrum oder mittels XRD nachweisbar. Auch eine Zunahme des Integrals der Schwingungsbanden von V_2O_5 ist nach der Reaktion für V-Sb-Oxide geträgerte auf Siliciumdioxid feststellbar.

Mittels XPS wurde zusätzlich der Oxidationszustand der Elemente der Aktivkomponente bestimmt. Diese sind unabhängig vom Trägermaterial für Antimon und Vanadium überwiegend +5. Durch den Einsatz der ESCA-Sonde konnte die Elementkonzentration der Oberfläche bestimmt werden. Trotz einer Beladung oberhalb der Monolayer-Oberflächen-Bedeckung kann ein hoher Anteil von SiO_2 an der Oberfläche nachgewiesen werden. V-Sb-Oxid weist eine geringe Neigung zur Spreitung auf der Oberfläche von SiO_2 auf. Wie für V-Oxide wird der Grund in der starken Abstoßung zwischen Siliciumdioxid und Vanadiumoxid vermutet. Dies bedingt die Bildung von großen, kristallinen V_2O_5 -Partikeln.

Im Gegensatz dazu bedecken V-Sb-Oxide die Oberfläche von Titandioxid fast vollständig. Der Ausbildung der gespreiteten V-Sb-Oxide auf TiO_2 liegt die geringere freie Energie dieser strukturellen Anordnung im Vergleich zur freien Energie der Oberfläche des Trägers zugrunde. Die Stabilität der Oberflächenspezies führt zu unterschiedlichen Langzeitstabilitäten.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Formaldehyd als Produkt der heterogen katalysierten Oxidation von Methanol ist ein wichtiger Baustein der chemischen Industrie. Bei seiner Herstellung werden hohe Selektivitäten von 88 bis 92 % erzielt [Reu2009]. Nachteilig bei bestehenden Industrieprozessen ist der Austrag an Molybdäntrioxid aus dem Katalysator und der damit einhergehende Aktivitätsverlust.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es einen langzeitstabilen Katalysator für die Methanoxidation zu finden, der ähnliche Selektivität und Aktivität wie das technisch eingesetzte Eisen-Molybdän-Oxid aufweist. Mit geträgertem Vanadium-Antimon-Oxid wurde ein Katalysatorsystem gewählt, das ohne Molybdänoxid auskommt. Ein zusätzlicher Schwerpunkt wurde auf die Untersuchung des Einflusses des Trägermaterials auf die Partialoxidation von Methanol gelegt.

Vanadium-Antimon-Oxide geträgert auf Kieselsäuren

Anknüpfend an die Arbeit von Zhang et. al wurden Vanadium-Antimon-Oxide auf pyrogener Kieselsäure geträgert und zunächst mittels DRIFT-Spektroskopie charakterisiert. Anschließend wurden diese mittels temperaturprogrammierter Reaktionen untersucht und sowohl Umsatz als auch Ausbeute bestimmt. Folgende Thesen können aufgestellt werden:

- Dabei hat sich gezeigt, dass die Vanadiumoxid-Spezies an isolierten, terminalen Silanolgruppen verankern. Die Abnahme dieser OH-Schwingungsbande konnte mit dem ansteigenden Vanadiumgehalts der geträgerten Vanadium-Antimon-Oxide korreliert werden.
- Im Gegensatz dazu verankert Antimonoxid nicht an den Silanolgruppen des Trägers. Viel mehr unterbricht Antimonoxid die Vanadiumoxid-Cluster und separiert die aktiven Zentren voneinander. Diese „site isolation“ konnte auch durch eine Selektivitätszunahme bei der Zugabe von Antimonoxid beobachtet werden.
- Reines Antimonoxid hingegen ist inert bezüglich der Oxidation von Methanol. Erst die Zugabe von Vanadiumoxid führt zu einem aktiven Katalysator. Jedoch kommt es für reines Vanadiumoxid bei hohen Temperaturen zur vermehrten Totaloxidation.
- Ein geträgerter Katalysator der formalen Zusammensetzung „ $\text{VSb}_2\text{O}_x @ \text{SiO}_2$ “ ist ein selektiver und aktiver Katalysator für die Partialoxidation von Methanol.

In einem weiteren Schritt wurden weitere Kieselsäuren als Trägermaterial verwendet. Hierzu wurden natürliche und gefällte Kieselsäure eingesetzt. Folgende Thesen können aufgestellt werden:

-
- Bei der Untersuchung dieser zeigte sich, dass trotz der abweichenden Oberfläche die Zugänglichkeit der aktiven Zentren gleich ist.
 - Ein Einfluss von Rückständen bedingt durch den jeweiligen Herstellprozess der Träger konnte nicht gefunden werden.

Anschließend wurden die auf Kieselsäure geträgerte Vanadium-Antimon-Oxide mit Eisen-Molybdän-Oxiden verglichen. Letztere werden industriell zur Herstellung von Formaldehyd durch den Formox-Prozess verwendet und hier als Referenzkatalysator eingesetzt.

- Bei gleicher Masse an Aktivkomponente weist das Eisen-Molybdän-Oxid eine maximale Ausbeute von 86 %, wohingegen geträgerte Vanadium-Antimon-Oxide etwas geringere Ausbeuten von 82 % erzielen. An geträgerten Vanadium-Antimon-Oxiden ergeben sich somit technisch attraktive Ausbeuten.
- In weiteren Schritten sollte nun die Optimierung der Katalysatorsynthese von geträgerten Vanadium-Antimon-Oxiden erfolgen.

Für eine industrielle Anwendung muss ein Katalysator zusätzlich möglichst eine Langzeitstabilität von mehr als einem Jahr aufweisen. Im Labor wurde die Langzeitstabilität durch die Abfolge von 25 temperaturprogrammierten Reaktionszyklen untersucht und für verschiedene Katalysatorsysteme verglichen. Dadurch kann diese innerhalb weniger Wochen beurteilt werden. Folgende Thesen können aufgestellt werden:

- Bei der Verwendung von auf Kieselsäure geträgerte Vanadium-Antimon-Oxiden hat sich gezeigt, dass diese nicht hinreichend stabil sind. Eine frühzeitige Desaktivierung durch einen Austrag von Vanadium-Antimon-Oxid konnte nachgewiesen werden.
- Vergleichende Langzeitstabilitätsmessungen mit Eisen-Molybdän-Oxid zeigen einen Austrag von Molybdäntrioxid, sodass hier Potential besteht dieses Katalysatorsystem zu ersetzen.

Einfluss des Trägermaterials

Vor diesem Hintergrund wurde eine Reihe weiterer Trägermaterialien untersucht. Hierfür wurden CeO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 und MgO eingesetzt. Folgende Thesen können aufgestellt werden:

- Als geeignete Katalysatoren konnten Vanadium-Antimon-Oxide geträgert auf TiO_2 und ZrO_2 hinsichtlich ihres Umsatz- und Ausbeuteverhaltens identifiziert werden.

- In weiteren Untersuchungen zeigte sich, dass Vanadium-Antimon-Oxide geträgert auf Titandioxid in Langzeitversuchen stabil sind. Im Vergleich zu Eisen-Molybdän-Oxiden kann der Umsatzrückgang durch die Desaktivierung halbiert werden.
- Somit konnte mit $\text{VSb}_2\text{O}_x/\text{TiO}_2$ ein langzeitstabiler Katalysator, der ohne Mo-Oxid auskommt, identifiziert werden.

Um den Einfluss des Trägers auf die Langzeitstabilität von Vanadium-Antimon-Oxiden zu untersuchen, wurden weitere Messungen mit Vanadium-Antimon-Oxiden geträgert auf TiO_2 und SiO_2 durchgeführt. Folgende Thesen können aufgestellt werden:

- Durch Raman-Untersuchungen wurde nachgewiesen, dass sich kristallines Vanadiumpentoxid auf dem Katalysator geträgert auf Siliciumdioxid ausbildet. Die charakteristischen Schwingungsbanden sind bei dem Katalysator auf Titandioxid hingegen im Spektrum nicht nachweisbar. Während des Durchlaufens von drei Reaktionszyklen wachsen die Schwingungsbanden des kristallinen Vanadiumpentoxids für Vanadium-Antimon-Oxide geträgert auf Siliciumdioxid weiter an.
- Mittels XPS konnte nachgewiesen werden, dass Vanadium-Antimon-Oxid unter den gewählten Bedingungen nur einen Bruchteil des Siliciumdioxids bedeckt. So wurde für Vanadium-Antimon-Oxid geträgert auf pyrogener Kieselsäure ein atomarer Siliciumanteil von 30 % an der Oberfläche des Katalysators gefunden. Der Katalysator geträgert auf Titandioxid weist hingegen einen atomaren Anteil an Titan von nur 4 % auf.
- Vanadium-Antimon-Oxid weist nur eine geringe Neigung zur Spreitung auf SiO_2 auf. Dadurch kommt es auch zur Bildung von großen, kristallinen V_2O_5 -Partikeln, die mittels Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden konnten.
- V-Sb-Oxid bedeckt die Oberfläche von Titandioxid im Gegensatz fast vollständig. Die treibende Kraft für die Stabilität ist die geringere freie Energie dieser strukturellen Anordnung im Vergleich zur freien Energie der Oberfläche des Trägers.
- Die geringere Stabilität der Oberflächenspezies führt im Fall von geträgerten Vanadium-Antimon-Oxiden auf SiO_2 zum Austrag an Aktivkomponente und dadurch zur Desaktivierung des Katalysators. Katalysatoren geträgert auf TiO_2 sind hingegen durch die strukturelle Anordnung der Vanadium-Antimon-Oxide auf der Oberfläche stabile Katalysatoren für die Partialoxidation von Methanol.

Zusammenfassend stellt Vanadium-Antimon-Oxid geträgert auf Titandioxid einen vielversprechenden Katalysator für die Partialoxidation von Methanol zu Formaldehyd dar.

Dieser weist nicht nur hohe Ausbeuten sondern auch eine hohe Langzeitstabilität auf. Eine Optimierung des Katalysatorsystems hinsichtlich der Ausbeute sollte deshalb verfolgt werden. Besonders die Katalysatorpräparation weist hier ein hohes Potential auf. Außerdem ist für die wirtschaftliche Betrachtung die sich ergebende Verlängerung der Lebenszeit von großem Interesse. Daher sollten zu diesem Zweck weitere stationäre Versuche erfolgen.

9. Literaturverzeichnis

- [Ale1977] G. Alessandrini, L. Cairati, P. Forzatti, P. Villa, F. Trifiro, *Journal of the Less-Common Metals* **1977**, 54, 373-386.
- [Amb1970] D. Ambrose, C. H. S. Sprake, *Journal of Chemical Thermodynamics* **1970**, 2, 631-645.
- [And2006] A. Andersson, M. Hernelind, O. Augustsson, *Catalysis Today* **2006**, 112, 40-44.
- [App2005] C. A. J. Appelo, D. Postma, *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, CRC Press, Amsterdam **2005**, 2. Auflage.
- [Are1999] F. Arena, F. Frusteri, A. Parmaliana, *Applied Catalysis A: General* **1999**, 176, 189-199.
- [Are2002] F. Arena, T. Torre, A. Venuto, F. Frusteri, A. Mezzapica, A. Parmaliana, *Catalysis Letters* **2002**, 80, 69-72.
- [Arp2003] H.-J. Arpe, K. Weissermel, *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 4. Auflage, **2003**.
- [Aru1975] J. Aruanno, S. Wanke, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **1975**, 53, 301-307.
- [Bad2000] M. Badlani, I. E. Wachs, *Catalysis Letters* **2001**, 75, 137-149.
- [Ban2000] M. A. Bañares, M. Martínez-Huerta, X. Gao, I. E. Wachs, J. L. G. Fierro, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2000**, 130, 3125-3130.
- [Ber2000] H. Berndt, A. Martin, A. Brückner, E. Schreier, D. Müller, H. Kosslick, G.-U. Wolf, B. Lücke, *Journal of Catalysis* **2000**, 191, 384-400.
- [Bha1967] S. K. Bhattacharyya, K. Janakiram, N. D. Ganguly, *Journal of Catalysis* **1967**, 8, 128-136.
- [Bla1997] T. Blasco, J. M. López Nieto, *Applied Catalysis A: General* **1997**, 157, 117-142.
- [Bon1991] G. C. Bond, *Applied Catalysis* **1991**, 71, 1-31.
- [Bru2001] V. I. E. Bruyère, L. A. García Rodenas, P. J. Morando, M. A. Blesa, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2001**, 3593-3597.
- [Bur1980] N. Burriesci, F. Garbassi, M. Petrera, G. Petrini, *Science and Catalysis* **1980**, 6, 115-126.
- [Bur1999] L. J. Burcham, I. E. Wachs, *Catalysis Today* **1999**, 49, 467-484.
- [Bur2000] L. J. Burcham, G. Deo, X. Gao, I. E. Wachs, *Topics in Catalysis* **2000**, 11/12, 85-100.
- [Bus1987] G. Busca, *Journal of Physical Chemistry* **1987**, 91, 5263-5269.
- [Car1976] M. Carbuicchio, *Journal of Catalysis* **1976**, 45, 77-85.

-
- [Cen1994] G. Centi, E. Foresti, F. Guarnieri, *Studies in Surface Science and Catalysis* **1994**, 82, 281-291.
- [Cen1995] G. Centi, S. Perathoner, *Applied Catalysis A: General* **1995**, 124, 317-337.
- [Cen1997] G. Centi, S. Perathoner, F. Trifiró, *Applied Catalysis A: General* **1997**, 157, 143-172.
- [Cha1973] A. Chavel, P. Courty, R. Maux, C. Petitpas, *Hydrocarbon Processing* **1973**, 52, 9, 179-184.
- [Cha1985] A. Chauvel, G. Lefebvre, *Petrochemical Processes, Éditions Technip, Paris* **1985**, 152-154.
- [Cha2003] K. V. R. Chary, G. Kishan, C. P. Kumar, G. V. Sagar, *Applied Catalysis A: General* **2003**, 246, 335-350.
- [Che1979] H.-Y. Chen, *Materials Research Bulletin* **1979**, 14, 1586-1590.
- [Chl2011] R. Chlosta, G. Tzolova-Müller, R. Schlögl, C. Hess, *Catalysis Science and Technology* **2011**, 1, 1175-1181.
- [Col1987] R.J. Colton, A.M. Guzman, J.W. Rabalais, *Journal of Applied Physics* **1978**, 49, 409-416.
- [Con2011] C. Contiu, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2011**.
- [Coz2007] M. Cozzolino, R. Tesser, M. Di Serio, P. D'Orfrio, E. Santacesaria, *Catalysis Today* **2007**, 128, 191-200.
- [Dav2003] A. Davydov, *Molecular Spectroscopy of oxide catalyst surfaces*, 1. Ausgabe., Wiley-VCH, **2003**.
- [Des2005] S. A. R. K. Deshmukh, M. van Sint Annaland, J. A. M. Kuipers, *Applied Catalysis A: General* **2005**, 289, 240-255.
- [Deo1994] G. Deo, I. E. Wachs, *Journal of Catalysis* **1994**, 146, 323-334.
- [Dia2008] A. P. S. Dias, V. Rozanov, J. C. B. Waerenborgh, M. F. Portela, *Applied Catalysis General: A* **2008**, 345, 185-194.
- [Din2008] A. Dinse, B. Frank, C. Hess, D. Habel, R. Schomäcker, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, 289, 28-37.
- [Döb2005] J. Döbler, M. Pritzsche, J. Sauer, *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, 12454-12464.
- [Dro2008] A. Drochner, M. Symalla, H. Vogel: Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier Transformations-Spektroskopie (DRIFTS), *Bunsen-Magazin* **2008**, 10, 10-24.
- [Edw1984] J. F. Edwards, G. L. Schrader, *Journal of Physical Chemistry* **1985**, 89, 782-788.
- [End2009] S. Endres, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2009**.

-
- [Ert2008] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2008**, 2. Auflage, 3256-3265.
- [Fie2005] E. Fiedler, G. Grossmann, D. B. Kersebohm, G. Weiss, C. Witte, *Methanol - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2005**, 7. Auflage.
- [Fie2006] J. L. G. Fierro; *Metal oxides: Chemistry and Applications*, CRC Press, Boca Raton **2006**, 1. Auflage.
- [For2003] V. Fornés, C. López, H. H. López, A. Martínez, *Applied Catalysis A: General* **2003**, 249, 345-354.
- [Gao1998] X. Gao, S. R. Bare, B. M. Weckhuysen, I. E. Wachs, *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102, 10842-10852.
- [Gao1999] X. Gao, S. R. Bare, J. L. G. Fierro, I. E. Wachs, *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, 103, 618-629.
- [Gao2002] X. Gao, I. E. Wachs, *Topics in Catalysis* **2002**, 18, 243-250.
- [Gao2008] F. Gao, Y. Zhang, H. Wan, Y. Kong *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, 110, 508-516.
- [Gie1999] S. Giehring, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1999**.
- [Gol1989] S. E. Golunski, D. Jackson, *Applied Catalysis*, **1989**, 48, 123-135.
- [Gol2010] H. Golinska, M. Ziolek, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2010**, 175, 381-384.
- [Gra1999] R. K. Grasselli, *Catalysis Today* **1999**, 49, 141-153.
- [Grz2000] B. Grzybowska-Swierkosz, *Topics in Catalysis* **2000**, 11/12, 23-42
- [Gue2002] M. O. Guerrero-Pérez, J. L. G. Fierro, M. A. Vicente, M. A. Bañares, *Journal of Catalysis* **2002**, 206, 339-348.
- [Gue2008] M. O. Guerrero-Pérez, T. Kim, M. A. Bañares, I. E. Wachs, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, 16858-16863.
- [Hab1986] J. Haber, A. Kozłowska, R. Kozłowski, *Journal of Catalysis* **1986**, 102, 52-63.
- [Hat1991] F. Hatayama, T. Ohno, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1991**, 87, 2629-2633.
- [Hau1980] K. Hauße, H. Raveling, *Bericht der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* **1980**, 84, 912-919.
- [Her1997] R. G. Herman, Q. Sun, C. Shi, K. Klier, C.-B. Wang, H. Hu, I. E. Wachs, M. M. Bhasin, *Catalysis Today* **1997**, 37, 1-14.

-
- [Hes2004] C. Hess, J. D. Hoefelmeyer, T. Don Tilley, *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 9703–9709.
- [Hol2007] A. F. Hollemann, E. und N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter & Co., Berlin und New York **2007**, 101. Auflage.
- [Inu1997] K. Inumaru, M. Misono, T. Okuhara, *Applied Catalysis A: General* **1997**, 149, 133-149.
- [Izq1989] R. Izquierdo, E. Sacher, A. Yelon, *Applied Surface Science* **1989**, 40, 175-177.
- [Jar2010] P. Jarzombek, *Dissertation*, Technische Universität Carlo-Wilhelmina zu Braunschweig, **2010**.
- [Jeh1996] J.-M. Jehng, G. Deo, B. M. Weckhuysen, I. E. Wachs, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1996**, 110, 41-54.
- [Jek2012] T. Jekewitz, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2012**.
- [Kam2007] P. Kampe, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2007**.
- [Kno2007] P. Knotek, L. Capek, R. Bulánek, J. Adam, *Topics in Catalysis* **2007**, 45, 1-4.
- [Koz1983] R. Kozłowski, R. F. Pettifer, *Journal of Physical Chemistry* **1983**, 87, 5172-5176.
- [Kri1993] P. Kripylo, K.-P. Wendlandt, F. Vogt, *Heterogene Katalyse in der chemischen Technik*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1993**.
- [Kri2004] G. Krishnaiah, L. Langan, J. A. Rudesill, W.-C. Cheng, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2004**, 149, 189-202.
- [Laf1994] D. S. Lafyatis, G. Creten, G. F. Froment, *Applied Catalysis A: General* **1994**, 120, 85-103.
- [Lan2010] A. R. Landa-Cánovas, F. J. García-García, S. Hansen, *Catalysis Today* **2010**, 158, 156-161.
- [Lar2003] S. Larrondo, B. Irigoyen, G. Baronetti, N. Amadeo, *Applied Catalysis A: General* **2003**, 250, 279-285.
- [Lee2008] E. L. Lee, I. E. Wachs, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, 6487-6498.
- [Lim1999] S. Lim, G. L. Haller, *Applied Catalysis A: General* **1999**, 188, 277-286.
- [Lin2008] Y.-C. Lin, C.-H. Chang, C.-C. Chen, J.-M. Jehng, S.-G. Shyu, *Catalysis Communications* **2008**, 8, 675-679.
- [Liu2003] Y.-M. Liu, Y. Cao, S.-R. Yan, W.-L. Dai, K.-N. Fan, *Catalysis Letters* **2003**, 88, 61-67.
- [Liu2006] Y.-M. Liu, W.-L. Feng, T.-C. Li, H.-Y. He, W.-L. Dai, W. Huang, Y. Cao, K.-N. Fan, *Journal of Catalysis* **2006**, 239, 125-136.
- [Luc2000] A. de Lucas, J. L. Valverde, L. Rodriguez, P. Sanchez, M. T. Garcia, *Applied Catalysis A: General* **2000**, 203, 81-90.

-
- [Mac1982] C. J. Machiels, A. W. Sleight, *Journal of Catalysis* **1982**, 76, 238-239.
- [Mao1995] C.-F. Mao, M. A. Vannice, *Journal of Catalysis* **1995**, 154, 230-244.
- [Mar1954] P. Mars, D. van Krevelen, *Special Supplemellt to Chemical Engineering Science* **1954**, 3, 41-59.
- [Mat2003] K. Matsuzawa, T. Shido, Y. Iwasawa, *Langmuir* **2003**, 19, 2756-2762.
- [Mat2006] H. Matsumura, K. Okumura, T. Shimamura, N. Ikenaga et al. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, 250, 122-130.
- [Mer2014] *Sicherheitsdatenblatt der Firma Merck zu Diantimontrioxid*, Stand Januar **2014**.
- [Mil1996] G. J. Millar, C. H. Rochester, K. C. Waugh, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1991**, 87, 2785-2793.
- [Nef1977] V. I. Nefedov, Y. V. Salyn, G. Leonhardt, R. Scheibe, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1977**, 10, 121-124.
- [Nil1994a] R. Nilsson, T. Lindblad, A. Andersson, *Journal of Catalysis* **1994**, 148, 501-513.
- [Nil1994b] R. Nilsson, T. Lindblad, A. Andersson, *Catalysis Letters* **1994**, 29, 409-420.
- [Nis2010] Homepage des National Institutes of Standards and Technology
<http://webbook.nist.gov/chemistry/>, Stand April **2010**.
- [Nit2015] D. Nitsche, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2015**.
- [Nov1976] J. Novakova, Z. Dolejsek, K. Habersberger, *Reaction Kinetics Catalysis Letters* **1976**, 4, 389-395.
- [Ohs1978] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, *Journal of Raman Spectroscopy* **1978**, 7, 321-324.
- [Olt1999] B. Olthof, A. Khodakov, A. T. Bell, E. Iglesia, *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104, 1516-1528.
- [Ost1902] W. Ostwald, *Phys. Z.* 1902, 3, 313-322; zit. nach Ostwalds Klassiker Nr. 200, hrsg. von G. Bredig 1923, 29.
- [Par1993] A. Parmaliana, F. Frusteri, A. Mezzapica, M. S. Scurrell, N. Giordano, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1993**, 9, 751-753.
- [Par2002] Dae-Won Park, Byung-Kook Park, Dae-Kwang Park, Hee-Chul Woo, *Applied Catalysis A: Gernerl* **2003**, 223, 215-224.
- [Pie2001] C. L. Pieck, M. A. Bañares, M. A. Vicente, J. L. G. Fierro, *Chemistry of Materials* **2001**, 13, 1174-1180.
- [Pop1976] B. I. Popov, L. N. Shkuratova, L. B. Orlova, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **1976**, 4, 323-328.
- [Por1967] S. P. S. Porto, P.A. Fleury, T. C. Damen, *Physical Review* **1967**, 154, 522-526.

-
- [Rap1980] M. H. Rapposch, J. B. Anderson, E. Kostiner, *Inorganic Chemistry* **1980**, 19, 3531-3539.
- [Reu2009] G. Reuss, W. Disteldorf, A. O. Gamer, A. Hilt, *Formaldehyde - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2009**, 7 Auflage.
- [Roo1980] F. Roozeboom, M. C. Mittelmeijer-Hazeleger, J. A. Moulijn, J. Medema, V. H. J. de Beer, P. J. Gellings, *Journal of Physical Chemistry* **1980**, 84, 2783-2791.
- [Rou2008] K. Routray, L. E. Briand, I. E. Wachs, *Journal of Catalysis* **2008**, 256, 145-153.
- [Rud2006] D. A. Ruddy, N. L. Ohler, A. T. Bell, T. Don Tilly, *Journal of Catalysis* **2006**, 238, 277-285.
- [Sch2006] F. Schüth, *Chemie unserer Zeit* **2006**, 40, 92-103.
- [Sch2001] U.-A. Schubert, F. Anderle, J. Spengler, J. Zühlke, H.-J. Eberle, R. K. Graselli, H. Knözinger, *Topics in Catalysis* **2001**, 15, 195-200.
- [Sch1990] J. A. Schwarz, J. L. Falconer, *Catalysis Today* **1990**, 7, 1-92.
- [Sch1983] Y. Schuhl, H. Baussart, R. Delobel, M. Le Bras, J. Leroy, L. G. Gengembre, J. J. Rimblot, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1983**, 79, 2055-2269.
- [Sch2013] S. Schmidt, *Dissertation*, TU Darmstadt, **2013**.
- [Soa2001] A. P. V. Soares, M. F. Portela, A. Kiennemann, L. Hilaire, J. M. M. Millet, *Applied Catalysis A: General* **2001**, 206, 221-229.
- [Soa2004] A. P. V. Soares, M. F. Portela, A. Kiennemann, *Catalysis Reviews* **2004**, 47, 125-174.
- [Sol2001] B. Solsona, T. Blasco, J. M. López Nieto, M. L. Pena, F. Rey, A. Vidal-Moya, *Journal of Catalysis* **2001**, 203, 443-452.
- [Sol2006] B. Solsona, J. M. Lopez Nieto, U. Díaz, *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, 94, 339-347.
- [Spe2001] J. Spengler, F. Anderle, E. Bosch, R. K. Grasselli, B. Pillep, P. Behrens, O.B. Lapina, A. A. Shubin, H.-J. Eberle, H. Knözinger, *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, 105, 10772-10783.
- [Sun1992] Q. Sun, R. G. Herman, K. Klier, *Catalysis Letters* **1992**, 16, 251-261.
- [Tam1964] K. Tamuru, *Advances in Catalysis* **1964**, 15, 65-90.
- [Tat1997] J. M. Tatibouët, *Applied Catalysis A: General* **1997**, 148, 213-252.
- [Tho1997] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim **1997**, 1. Ausgabe.

- [Vog1999] M. Fehlings, A. Drochner, K. Krauß, H. Vogel, R. Süttinger, H. Hibst, Anmelder BASF AG: *Messzelle, Spektrometer sowie Spektroskopieverfahren zur Untersuchung von Proben mittels elektromagnetischer Strahlung*, O. Z. 0050/49800, DE19910291A1, **1999**.
- [Wac1996] I. E. Wachs, *Catalysis Today* **1996**, 27, 437-455
- [Wac1997] I. E. Wachs, B. M. Weckhuysen, *Applied Catalysis A: General* **1997**, 157, 67-90.
- [Wac2005] I. E. Wachs, *Catalysis Today* **2005**, 100, 79-94.
- [Wac2011] I. E. Wachs, *Applied Catalysis A: General* **2011**, 391, 36-42.
- [Wal1964] J. F. Walker, *Formaldehyde*, Reinhold Publishing Corporation, Niagara Falls **1944**.
- [Wal2009] I. Walzel, *Dissertation* **2009**, RWTH Aachen.
- [Wang2005] C. T. Wang, S. H. Ro, *Applied Catalysis A: General* **2005**, 285, 196-204.
- [Wec2003] B. M. Weckhuysen, D. E. Keller, *Catalysis Today* **2003**, 78, 25-46.
- [Wen1992] L. T. Weng, B. Delmon, *Applied Catalysis, A: General*, **1992**, 81, 141-213.
- [Wim1986] O. J. Wimmers, P. Arnoldy, J. A. Moulijn, *Journal of Physical Chemistry* **1986**, 90, 1331-1337.
- [Wra1973] R. D. Wragg, P.G. Ashmore and J.A. Hockey, *Journal of Catalysis* **1973**, 28, 331-337.
- [Zan2000] H.W. Zanthoff, W. Grünert, S. Buchholz, M. Heber, L. Stievano, F.E. Wagner, G.U. Wolf, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2000**, 162, 443-462.
- [Zha2006a] H. Zhang, J. Zhang, K. Sun, Z. Feng, P. Ying, C. Li, *Catalysis Letters* **2006**, 106, 89-93.
- [Zha2006b] H. Zhang, K. Sun, Z. Feng, P. Ying, C. Li, *Applied Catalysis A: General* **2006**, 305, 110-119.
- [Zha2008] H. Zhang, Z. Liu, Z. Feng, C. Li, *Journal of Catalysis* **2008**, **260**, 295-304.
- [Zha2010] H. Zhao, S. Bennici, J. Cai, J. Shen, A. Auroux, *Journal of Catalysis* **2010**, 274, 259-272.
- [Zho2001] R. Zhou, Y. Cao, S. Yan, J. Deng, Y. Liao, B. Hong, *Catalysis Letters* **2001**, 75, 107-112.
- [Zhu2001] K. Zhu, Z. Ma, Y. Zou, W. Zhou, T. Chen, H. He, *Chemical Communications* **2001**, 2552-2553.

Anmerkung zur Zitierweise:

Literaturstelle vor dem Punkt
Literaturstelle nach dem Punkt

Satz wird zitiert
Absatz oder Sätze bis zur voranstehenden
Literaturstelle werden zitiert

10. Anhang

10.1. Verwendete Chemikalien

Präparation

Chemikalie	Formel	Bezugsquelle	Reinheit, Spezifikationen
Ammoniummetavanadat	NH_4VO_3	Acros Organics	99,5 %
Oxalsäure-Dihydrat	$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck	z.A.
Antimonpentachlorid	SbCl_5	Acros Organics	99 %
Ethanol, unvergällt	CH_3OH	Martin und Werner Mundo OHG	Sorte 510, 99,8 %
Aluminiumoxid	Al_2O_3	Sigma Aldrich	Activated, basic, Brockmann I
Ceroxid	CeO_2	Acros Organics	99,9 %
Magnesiumoxid	MgO	Fisher Scientific	Laboratory reagent grade
Zirkoniumoxid	ZrO_2	Sigma Aldrich	99 %
Titanoxid	TiO_2	Sigma Aldrich	Rutile, 99,99 %
Ammoniak	NH_3		
Vanadiumpentoxid	V_2O_5	Acros Organics	99,6 %
Antimontrioxid	SbO_3	Aldrich	99 %
Ammoniumheptamolybdat-Tetrahydrat	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Acros Organics	99 %
Eisen (III)-nitrat-Nonahydrat	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Acros Organics	99 %
Zitronensäure-Monohydrat	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Merck	z.A.

Kalibrierung und Messungen an DRIFTS, TG/DTA und Kinetikapparatur mit Rohrreaktor

Chemikalien	Formel	Bezugsquelle	Reinheit, Spezifikationen
Natriumsulfit	Na_2SO_3	BASF	non food grade, wasserfrei
Argon	Ar	Westfalen	5.0
Stickstoff	N_2	TU Darmstadt	Kalt verdampft
Sauerstoff	O_2	Westfalen	4.5
Wasserstoff	H_2	Westfalen	5.0
Kohlenstoffdioxid	CO_2	Messer	4.5
Kohlenstoffmonoxid	CO	Messer	2.0

Dimethylether	CH ₃ OCH ₃	Westfalen	Prüfgas 2500 ppm DME in Ar
p-Formaldehyd	[CH ₂ O] ₈₋₁₀₀	Acros Organics	96 %
Methanol	CH ₃ OH	Acros Organics	HPLC rein
Ameisensäure	CH ₂ O ₂	Acros Organics	99 %
Methylformiat	HCOOCH ₃	Acros Organics	98 %
Dimethoxymethan	CH ₃ OOCH ₃	Acros Organics	99,5 %

10.2. Temperaturkalibrierung DRIFTS

Tabelle 10-1: Temperaturkalibrierung der Reaktormesszelle im externen Proberaum des DRIFT-Spektrometers.

T(Soll) / °C	T(Schüttung) / °C	T(Probe) / °C
425	422	360
400	398	342
375	375	323
350	351	312
300	302	275
250	253	232
200	202	188
150	151	143
100	100	97

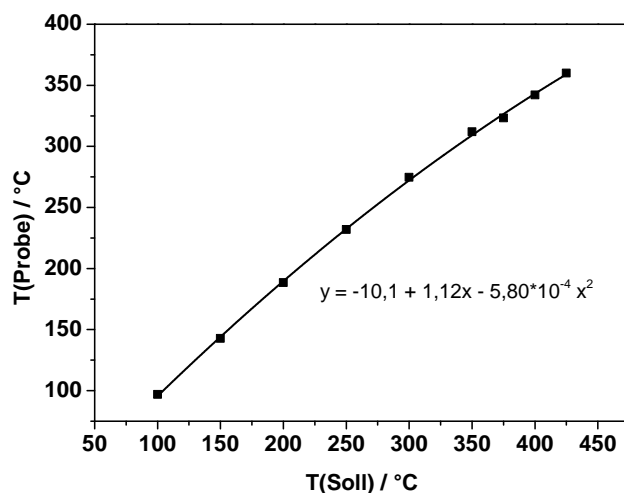


Abbildung 10-1: Aufzeichnung der Solltemperatur (Thermoelement misst Temperatur des Heizblocks) gegen die Probentemperatur in der Reaktormesszelle.

10.3. Formaldehyd-Kalibrierung des Massenspektrometers

Tabelle 10-2: Bestimmung des Formaldehyds über Titration der entstandenen Natronlauge bei Reaktion mit Na₂SO₃-Lösung.

V(HCl) /mL	n(HCHO) /mmol	\dot{n} (HCHO) /mmol min ⁻¹	φ_{HCHO} / % (L L ⁻¹)
33,80	3,380	0,02817	1,26
34,05	3,404	0,02838	1,27

10.4. Umrechnungen der der Konzentration in Volumenanteile für In-situ-DRIFTS-Messungen mit Methanol und Formaldehyd

Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit von Adsorbatbanden wurden bei einer gleichbleibenden Gasphasenkonzentration des Wassers durchgeführt. Bei isobarem Betrieb ändert sich durch die Variation der Temperatur auch die Konzentration der dosierten Stoffe in der Gasphase. Aus diesem Grund ist es nötig für jede Temperatureinstellung eine andere Gasphasenzusammensetzung zu wählen, um so die Gasphasenkonzentration konstant zu halten. Unter der Voraussetzung des idealen Gasgesetzes gilt:

$$p * \frac{\dot{V}_i}{\dot{V}_{ges}} = \frac{\dot{n}_i}{\dot{V}_{ges}} * R * T \quad \text{Gl. 10-1}$$

$$p * \varphi_i = c_i * R * T \quad \text{Gl. 10-2}$$

Für die jeweiligen Temperaturen wurden folgende Volumenanteile an Wasser, Formaldehyd und Wasser, für die in Tabelle 5-4 dargestellten Gaskonzentrationen eingestellt:

Tabelle 10-3: Eingestellte Volumenanteile an Wasser, Formaldehyd und Methanol bei unterschiedlichen Temperaturen für in-situ-DRIFTS-Messungen.

T /°C	φ_{MeOH} / % (L L ⁻¹)	φ_{H_2O} / % (L L ⁻¹)	φ_{HCHO} / % (L L ⁻¹)
50	3,46		1,93
100	4,00		2,01
150	4,53	3	2,25
200	5,07	4	2,49
250	5,61	5	2,79
300	6,15	6	3,06
350	6,68	7	3,35

10.5. Zusammensetzung und Einwaagen der präparierten Vanadium-Antimon-Oxid-Katalysatoren auf verschiedenen Trägern

Träger	Zusammensetzung	Beladung /%(g g ⁻¹)	m(Träger) /g	m(NH ₄ VO ₃) /g	m(Oxalsäure) /g	m(SbCl ₅) /g
TiO ₂	VSb ₂ O _x	26	3,6927	0,3861	0,2085	1,832
SiO ₂ (pyr.)	VSb ₂ O _x	26	3,7001	0,3855	0,2080	1,8805
CeO ₂	VSb ₂ O _x	26	3,7002	0,3862	0,2079	1,845
ZrO ₂	VSb ₂ O _x	26	3,7000	0,3857	0,2079	1,915
MgO	VSb ₂ O _x	26	3,7004	0,3858	0,2081	1,855
Al ₂ O ₃	VSb ₂ O _x	26	3,7005	0,3856	0,2080	1,875
SiO ₂ (nat.)	VSb ₂ O _x	26	3,6976	0,3859	0,2081	1,855
SiO ₂ (Fäll.)	VSb ₂ O _x	26	3,7133	0,3860	0,2094	1,834

10.6. Zusammensetzung und Einwaagen der präparierten Eisen-Molybdän-Oxid-Katalysatoren

Träger bzw. Bezeichnung	Zusammensetzung	Beladung /%(g g ⁻¹)	m(Träger) /g	m(NH ₆ Mo ₇ O ₂₄ *4H ₂ O) /g	m(Fe(NO ₃) ₃ *9H ₂ O) /g
Alessandrini	FeMo ₃ O _x	-	-	12,4883	9,5507
Soares	FeMo ₃ O _x	-	-	12,4828	9,5460
SiO ₂ (pyr.)	FeMo ₃ O _x	32	5,0138	2,0570	1,5560

10.7. Einwaagen der präparierten Vanadium-Antimon-Oxid-Vollkatalysatoren

Zusammensetzung	m(V ₂ O ₅) /g	m(NH ₄ VO ₃) /g	m(Sb ₂ O ₅) /g	m(Sb ₂ O ₃) /g
VSb ₂ O _x (gemörsert)	1,2620	-	-	4,0995
VSb ₂ O _x (gefällt)	-	1,6283	4,0730	-

10.8. Röntgendiffraktogramme der auf Kieselsäure geträgerten Katalysatoren

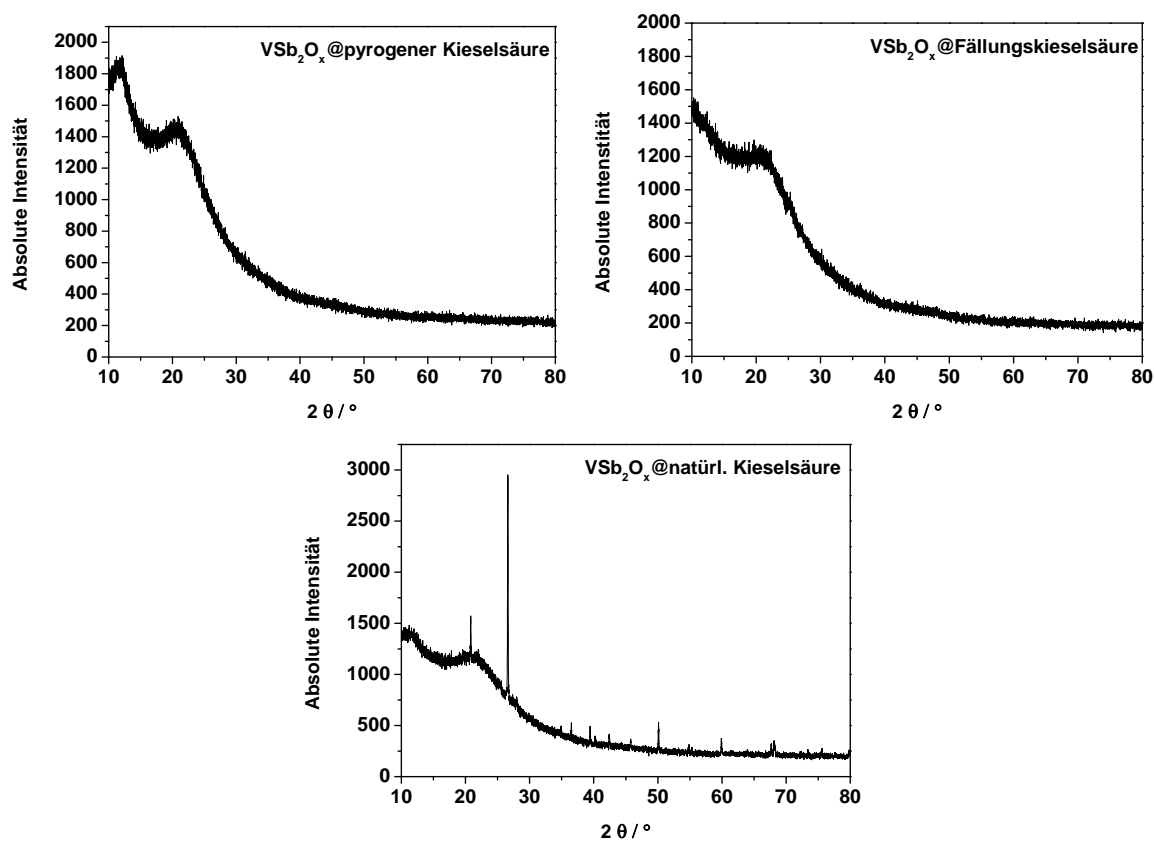


Abbildung 10-2: Röntgendiffraktogramme der Vanadium-Antimon-Oxid-Katalysatoren geträgert auf verschiedenen Kieselsäuren (26 % g g⁻¹ VSb₂O_x).

10.9. Konzentrationsverläufe der temperaturprogrammierter Reaktionen mit Methanol

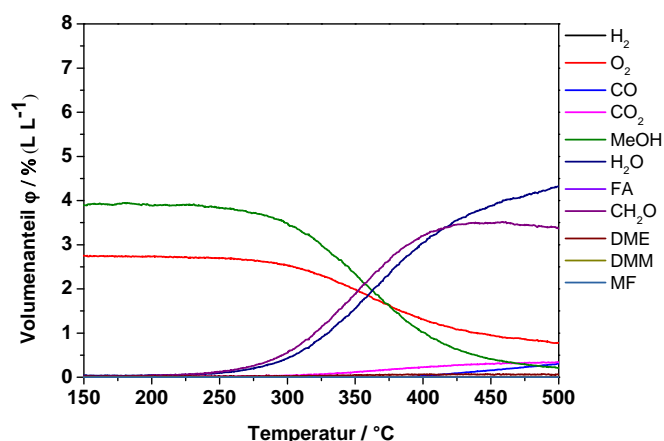


Abbildung 10-3: Volumenanteile der Reaktanden der TPRkt an VSb₂O_x@SiO₂ (pyrogene Kieselsäure), (4% (L L⁻¹) Methanol, 3% (L L⁻¹) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min⁻¹, Heizrate 10 K min⁻¹, Einwaagen 50 mg).

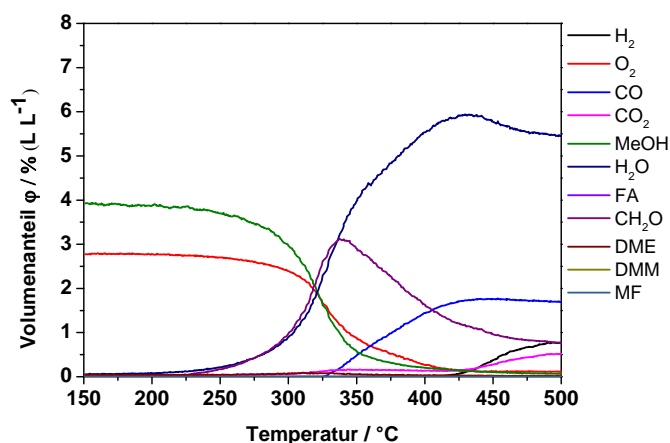


Abbildung 10-4: Volumenanteile der Reaktanden der TPRkt an V₂O₅, (4% (L L⁻¹) Methanol, 3% (L L⁻¹) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min⁻¹, Heizrate 10 K min⁻¹, Einwaagen 13 mg).

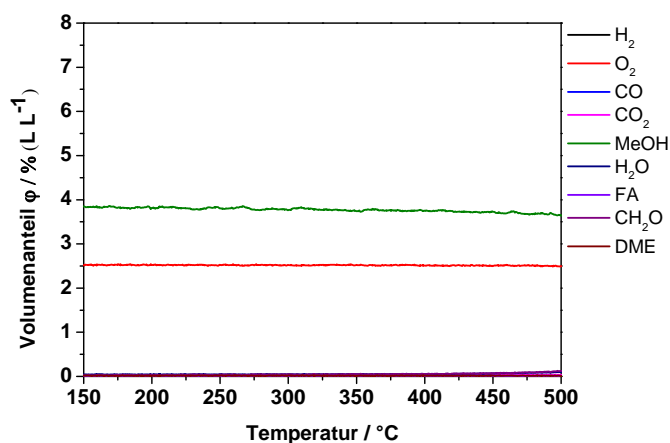


Abbildung 10-5: Volumenanteile der Reaktanden der TPRkt an Sb₂O₃, (4% (L L⁻¹) Methanol, 3% (L L⁻¹) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min⁻¹, Heizrate 10 K min⁻¹, Einwaagen 13 mg).

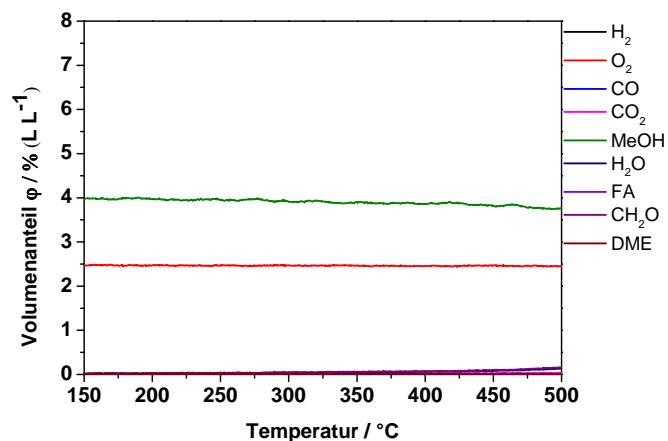


Abbildung 10-6: Volumenanteile der Reaktanden der TPRkt an VSb₂O_x (gefällt), (4% (L L⁻¹) Methanol, 3% (L L⁻¹) Sauerstoff,, Gesamtvolumenstrom 50 mL min⁻¹, Heizrate 10 K min⁻¹, Einwaagen 13 mg).

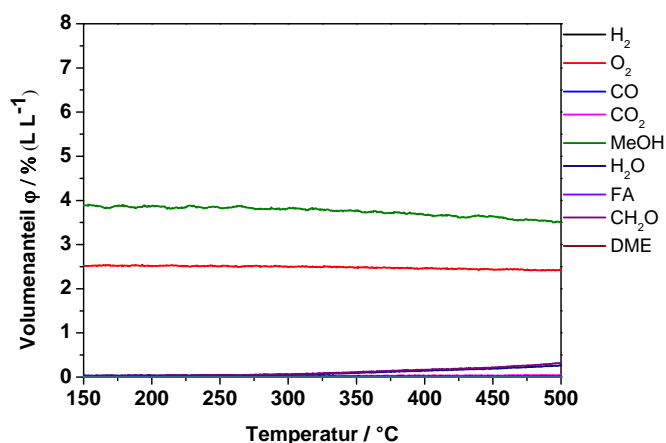


Abbildung 10-7: Volumenanteile der Reaktanden der TPRkt an VSb₂O_x (gemörsert), (4% (L L⁻¹) Methanol, 3% (L L⁻¹) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min⁻¹, Heizrate 10 K min⁻¹, Einwaagen 13 mg).

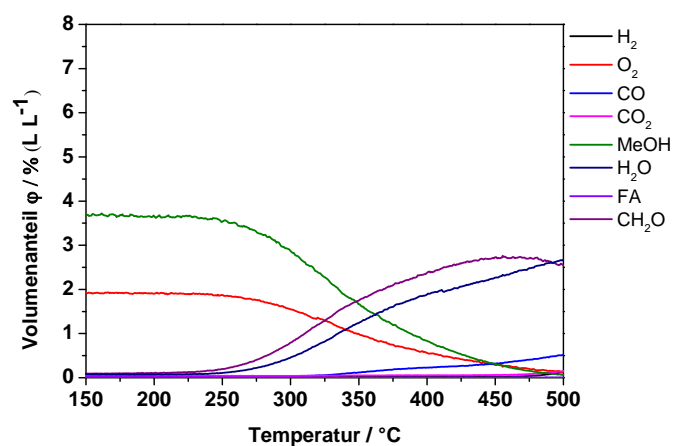


Abbildung 10-8: Volumenanteile der Reaktanden der TPRkt an V_{0,7}SbO_x@SiO₂ (pyrogene Kieselsäure), (4% (L L⁻¹) Methanol, 3% (L L⁻¹) Sauerstoff,, Gesamtvolumenstrom 50 mL min⁻¹, Heizrate 10 K min⁻¹, Einwaagen 50 mg).

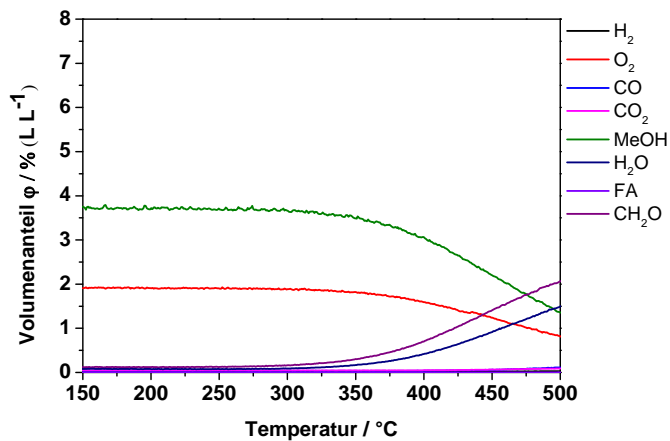


Abbildung 10-9: Volumenanteile der Reaktanden der TPRkt an $V_{0,4}\text{SbO}_x@\text{SiO}_2$ (pyrogene Kieselsäure), (4% (L L^{-1}) Methanol, 3% (L L^{-1}) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen 50 mg).

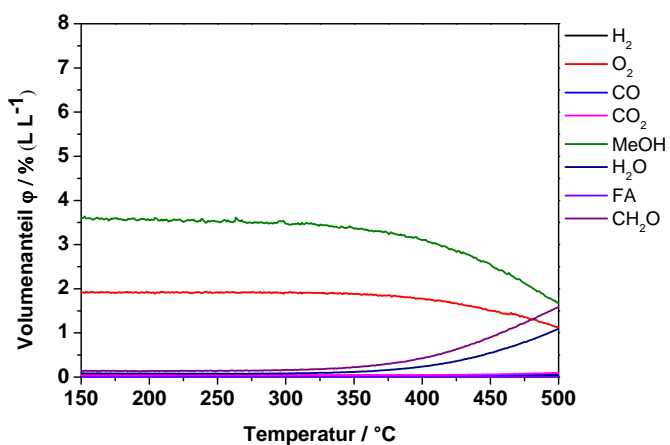


Abbildung 10-10: Volumenanteile der Reaktanden der TPRkt an $V_{0,3}\text{SbO}_x@\text{SiO}_2$ (pyrogene Kieselsäure), (4% (L L^{-1}) Methanol, 3% (L L^{-1}) Sauerstoff,, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen 50 mg).

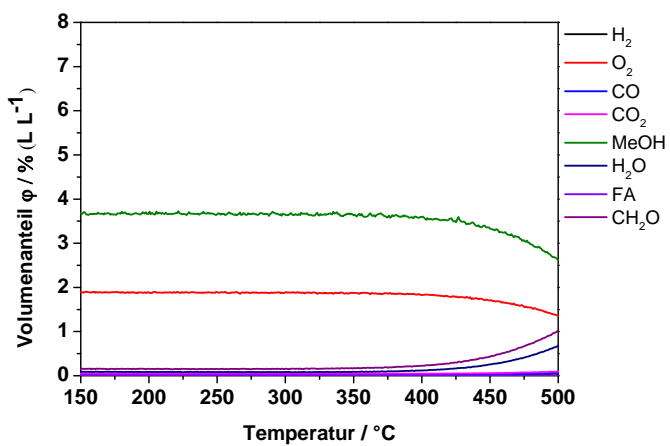


Abbildung 10-11: Volumenanteile der Reaktanden der TPRkt an $V_{0,2}\text{SbO}_x@\text{SiO}_2$ (pyrogene Kieselsäure), (4% (L L^{-1}) Methanol, 3% (L L^{-1}) Sauerstoff,, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen 50 mg).

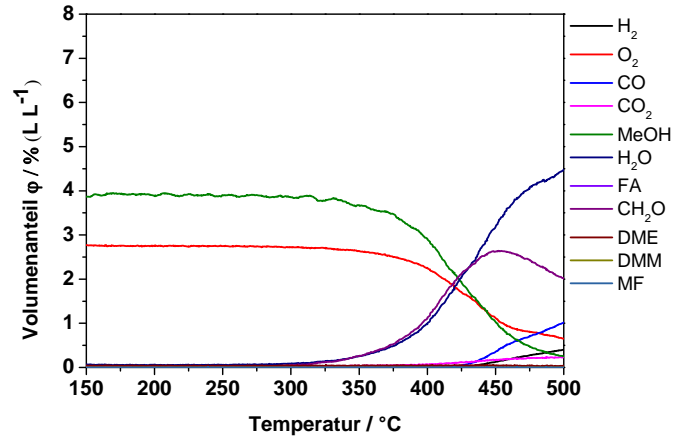


Abbildung 10-12: Volumenanteile der Reaktanden der TPRkt an $\text{VO}_x\text{@SiO}_2$ (pyrogene Kieselsäure), (4% (L L^{-1}) Methanol, 3% (L L^{-1}) Sauerstoff,, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen 50 mg).

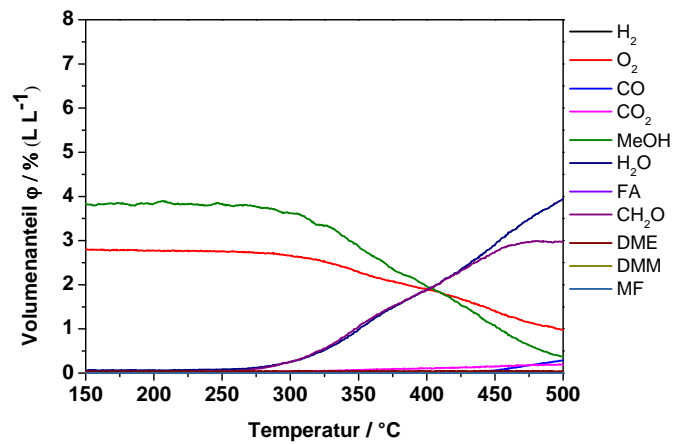


Abbildung 10-13: Volumenanteile der Reaktanden der TPRkt an $\text{VSb}_{0.5}\text{O}_x\text{@SiO}_2$ (pyrogene Kieselsäure), (4% (L L^{-1}) Methanol, 3% (L L^{-1}) Sauerstoff,, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen 50 mg).

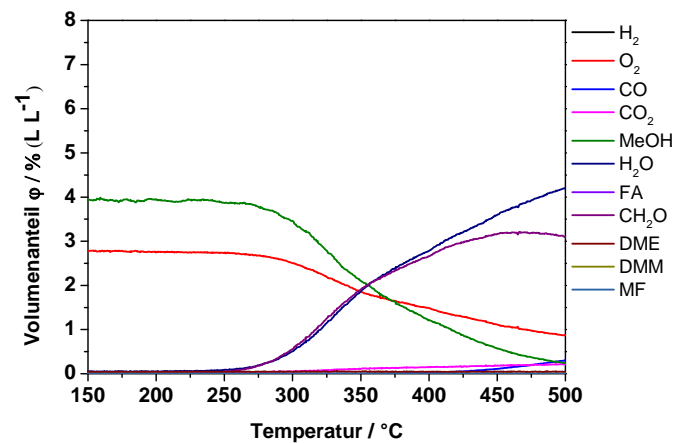


Abbildung 10-14: Volumenanteile der Reaktanden der TPRkt an $\text{VSbO}_x\text{@SiO}_2$ (pyrogene Kieselsäure), (4% (L L^{-1}) Methanol, 3% (L L^{-1}) Sauerstoff,, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen 50 mg).

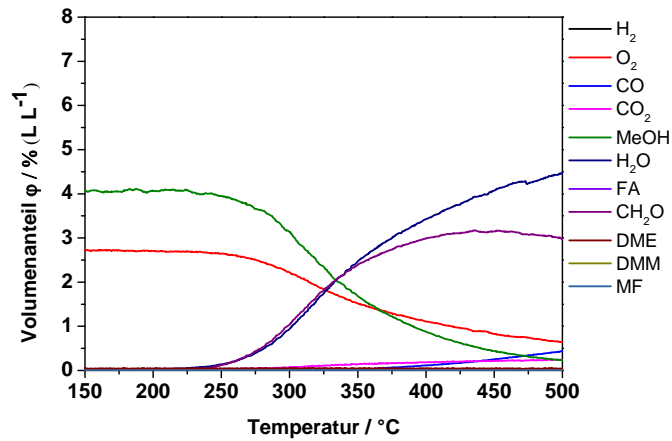


Abbildung 10-15: Volumenanteile der Reaktanden der TPRkt an $\text{VSb}_3\text{O}_x@\text{SiO}_2$ (pyrogene Kieselsäure), (4% (L L^{-1}) Methanol, 3% (L L^{-1}) Sauerstoff,, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen 50 mg).

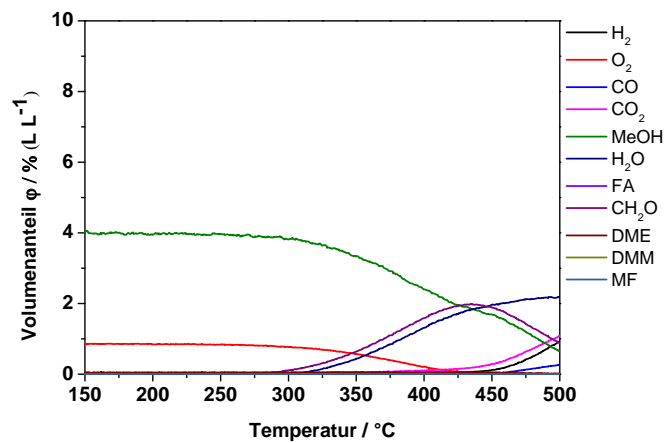


Abbildung 10-16: Volumenanteile der Reaktanden der TPRkt an $\text{VSb}_2\text{O}_x@\text{SiO}_2$ (pyrogene Kieselsäure), (4% (L L^{-1}) Methanol, 1% (L L^{-1}) Sauerstoff,, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen 50 mg).

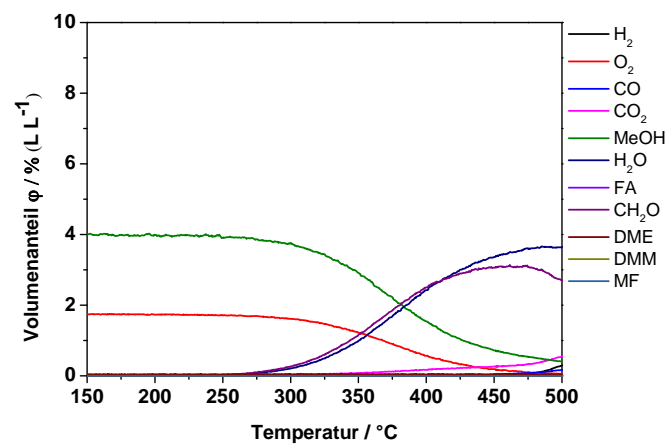


Abbildung 10-17: Volumenanteile der Reaktanden der TPRkt an $\text{VSb}_2\text{O}_x@\text{SiO}_2$ (pyrogene Kieselsäure), (4% (L L^{-1}) Methanol, 2% (L L^{-1}) Sauerstoff,, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen 50 mg).

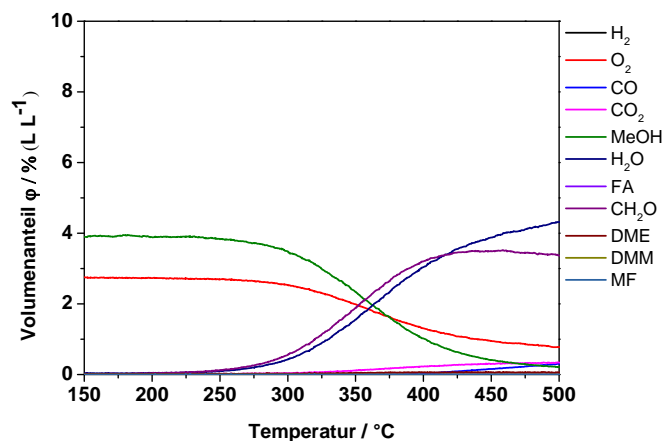


Abbildung 10-18: Volumenanteile der Reaktanden der TPRkt an $\text{VSb}_2\text{O}_x@\text{SiO}_2$ (pyrogene Kieselsäure), (4% (L L^{-1}) Methanol, 3% (L L^{-1}) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen 50 mg).

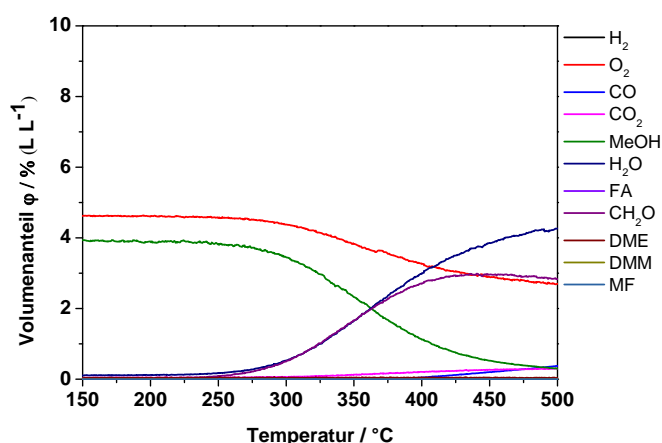


Abbildung 10-19: Volumenanteile der Reaktanden der TPRkt an $\text{VSb}_2\text{O}_x@\text{SiO}_2$ (pyrogene Kieselsäure), (4% (L L^{-1}) Methanol, 5% (L L^{-1}) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen 50 mg).

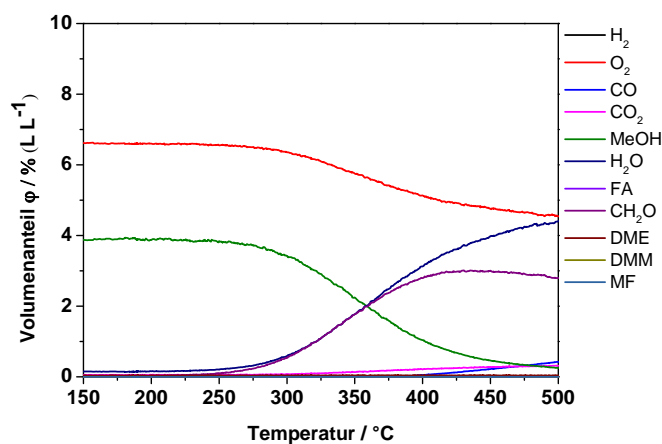


Abbildung 10-20: Volumenanteile der Reaktanden der TPRkt an $\text{VSb}_2\text{O}_x@\text{SiO}_2$ (pyrogene Kieselsäure), (4% (L L^{-1}) Methanol, 7% (L L^{-1}) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen 50 mg).

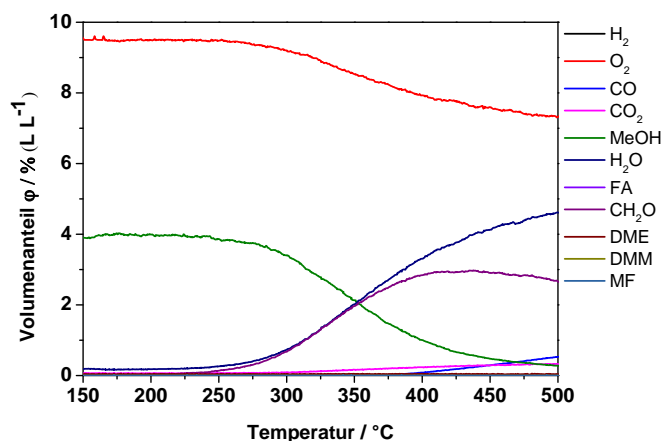


Abbildung 10-21: Volumenanteile der Reaktanden der TPRkt an $\text{VSb}_2\text{O}_x@\text{SiO}_2$ (pyrogene Kieselsäure), (4% (L L^{-1}) Methanol, 10% (L L^{-1}) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen 50 mg).

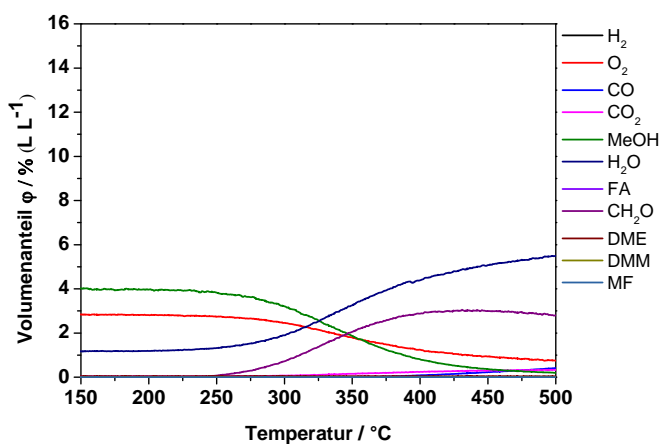


Abbildung 10-22: Volumenanteile der Reaktanden der TPRkt an $\text{VSb}_2\text{O}_x@\text{SiO}_2$ (pyrogene Kieselsäure), (4% (L L^{-1}) Methanol, 3% (L L^{-1}) Sauerstoff, 1% (L L^{-1}) H_2O , Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen 50 mg).

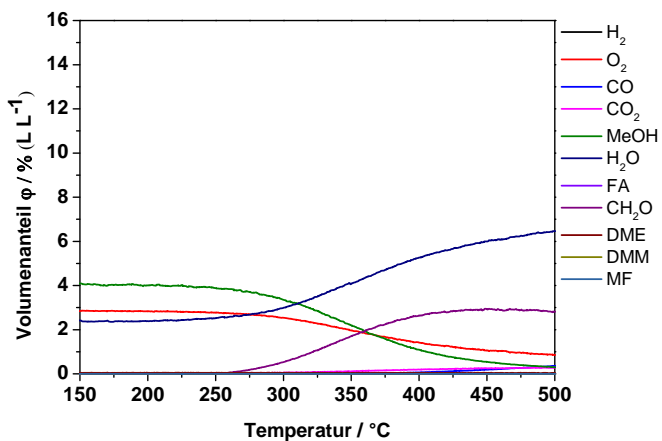


Abbildung 10-23: Volumenanteile der Reaktanden der TPRkt an $\text{VSb}_2\text{O}_x@\text{SiO}_2$ (pyrogene Kieselsäure), (4% (L L^{-1}) Methanol, 3% (L L^{-1}) Sauerstoff, 2% (L L^{-1}) H_2O , Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen 50 mg).

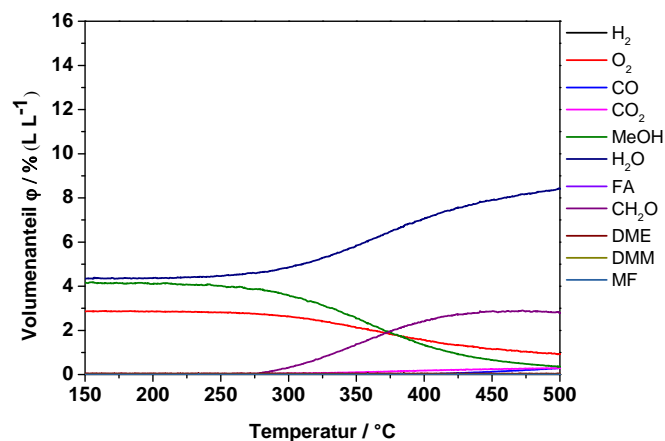


Abbildung 10-24: Volumenanteile der Reaktanden der TPRkt an $\text{VSb}_2\text{O}_x@\text{SiO}_2$ (pyrogene Kieselsäure), (4% (L L^{-1}) Methanol, 3% (L L^{-1}) Sauerstoff, 4% (L L^{-1}) H_2O , Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen 50 mg).

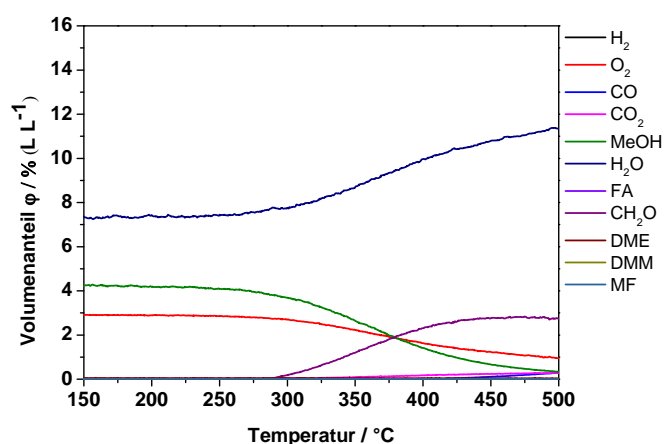


Abbildung 10-25: Volumenanteile der Reaktanden der TPRkt an $\text{VSb}_2\text{O}_x@\text{SiO}_2$ (pyrogene Kieselsäure), (4% (L L^{-1}) Methanol, 3% (L L^{-1}) Sauerstoff, 7% (L L^{-1}) H_2O , Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen 50 mg).

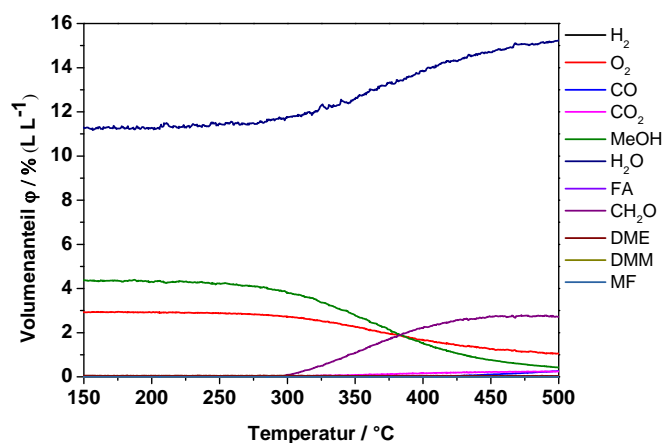


Abbildung 10-26: Volumenanteile der Reaktanden der TPRkt an $\text{VSb}_2\text{O}_x@\text{SiO}_2$ (pyrogene Kieselsäure), (4% (L L^{-1}) Methanol, 3% (L L^{-1}) Sauerstoff, 10% (L L^{-1}) H_2O , Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen 50 mg).

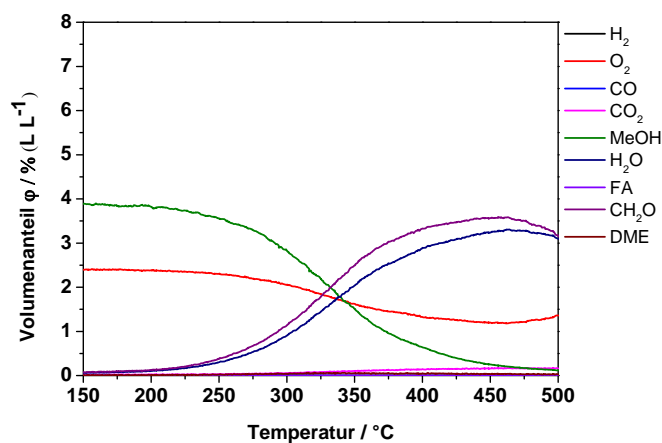


Abbildung 10-27: Volumenanteile der Reaktanden der TPRkt an FeMo_3O_x (nach Alessandrini), (4% (L L^{-1}) Methanol, 3% (L L^{-1}) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen 15 mg).

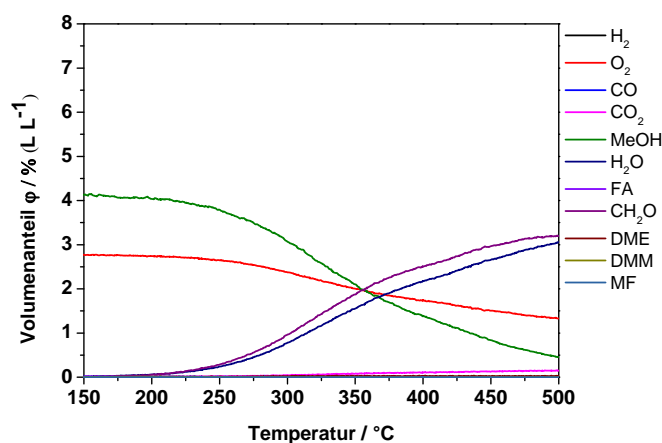


Abbildung 10-28: Volumenanteile der Reaktanden der TPRkt an FeMo_3O_x (nach Soares), (4% (L L^{-1}) Methanol, 3% (L L^{-1}) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen 15 mg).

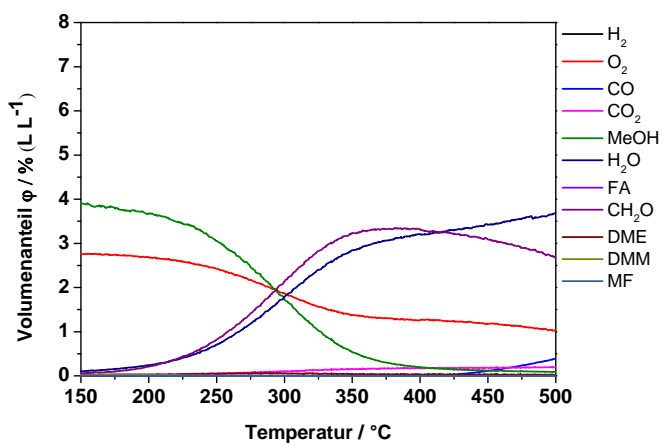


Abbildung 10-29: Volumenanteile der Reaktanden der TPRkt an $\text{FeMo}_3\text{O}_x@\text{SiO}_2$ (pyrogene Kieselsäure), (4% (L L^{-1}) Methanol, 3% (L L^{-1}) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen 50 mg).

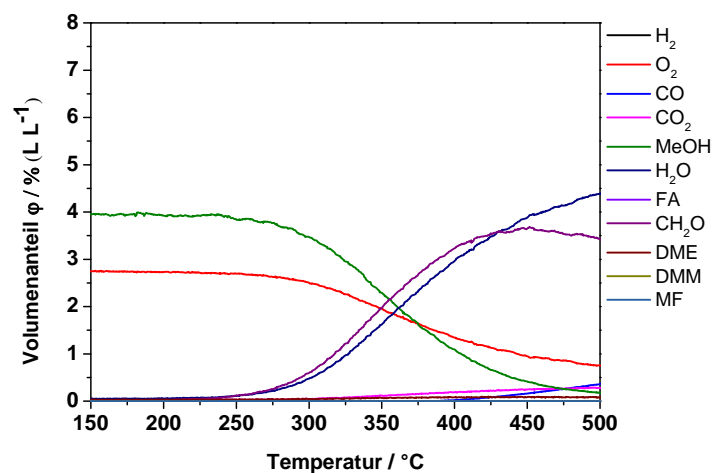


Abbildung 10-30: Volumenanteile der Reaktanden der TPRkt an $\text{VSb}_2\text{O}_x@\text{SiO}_2$ (Fällungskieselsäure), (4% (L L^{-1}) Methanol, 3% (L L^{-1}) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen 50 mg).

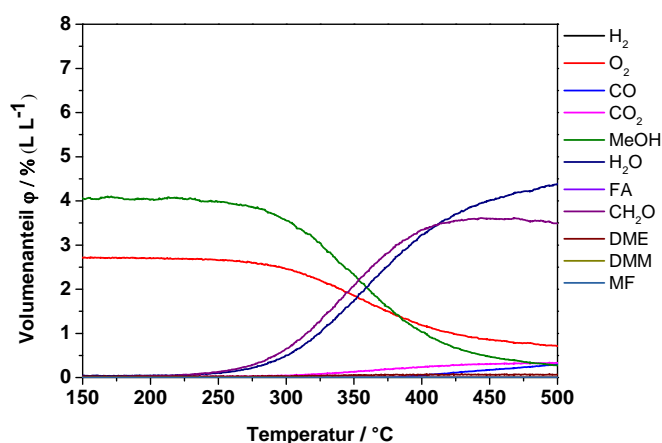


Abbildung 10-31: Volumenanteile der Reaktanden der TPRkt an $\text{VSb}_2\text{O}_x@\text{SiO}_2$ (natürliche Kieselsäure), (4% (L L^{-1}) Methanol, 3% (L L^{-1}) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen 50 mg).

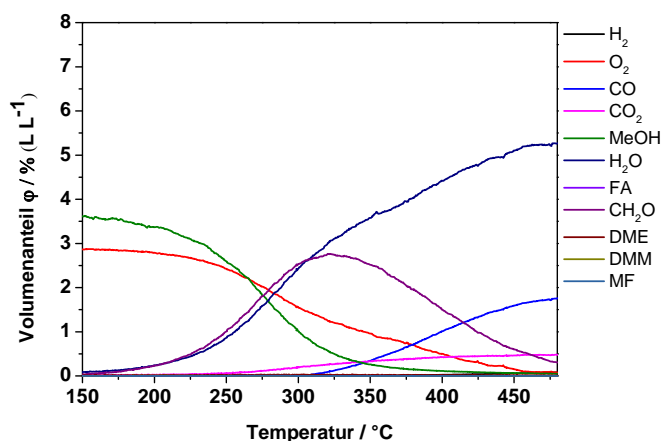


Abbildung 10-32 Volumenanteile der Reaktanden der TPRkt an $\text{VSb}_2\text{O}_x@\text{Al}_2\text{O}_3$, (4% (L L^{-1}) Methanol, 3% (L L^{-1}) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen 50 mg).

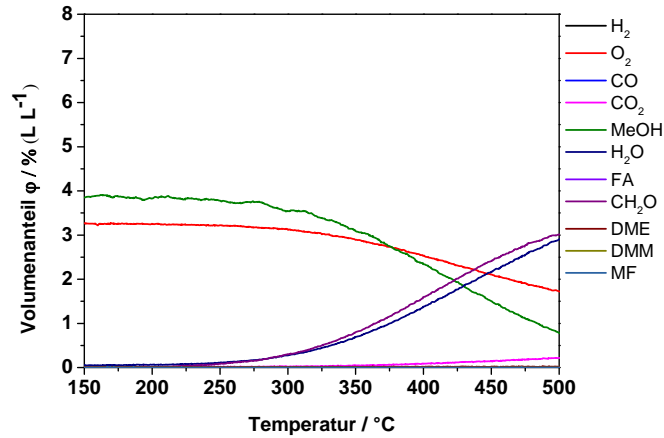


Abbildung 10-33: Volumenanteile der Reaktanden der TPRkt an VSb₂O_x@CeO₂, (4% (L L⁻¹) Methanol, 3% (L L⁻¹) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min⁻¹, Heizrate 10 K min⁻¹, Einwaagen 50 mg).

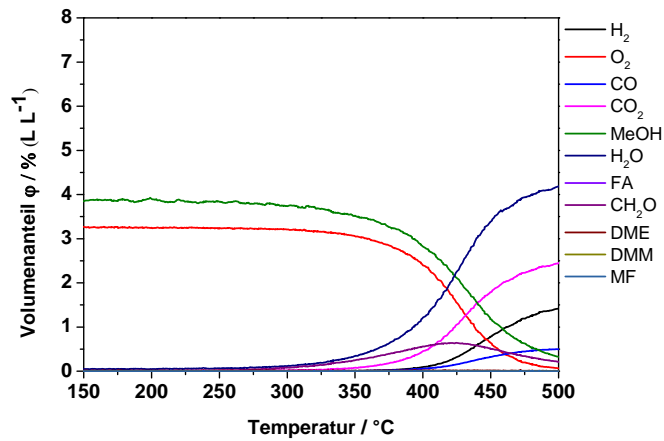


Abbildung 10-34: Volumenanteile der Reaktanden der TPRkt an VSb₂O_x@MgO, (4% (L L⁻¹) Methanol, 3% (L L⁻¹) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min⁻¹, Heizrate 10 K min⁻¹, Einwaagen 50 mg).

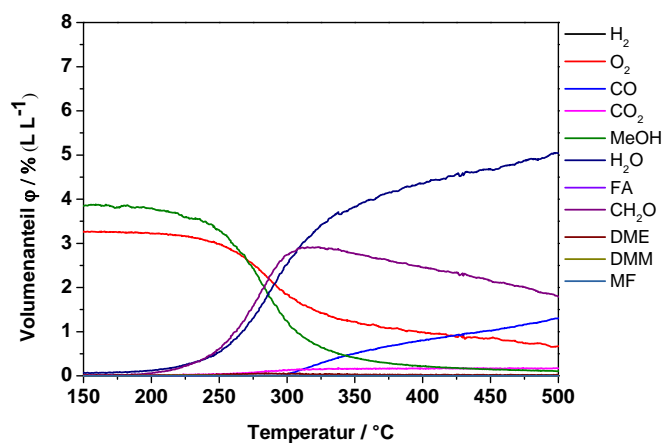


Abbildung 10-35: Volumenanteile der Reaktanden der TPRkt an VSb₂O_x@TiO₂, (4% (L L⁻¹) Methanol, 3% (L L⁻¹) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min⁻¹, Heizrate 10 K min⁻¹, Einwaagen 50 mg).

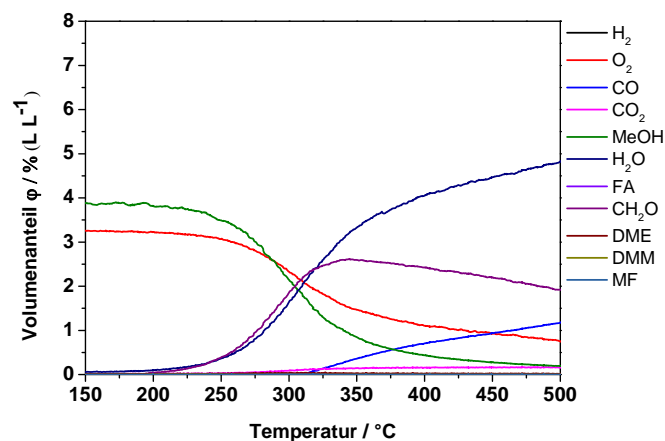


Abbildung 10-36: Volumenanteile der Reaktanden der TPRkt an $\text{VSb}_2\text{O}_x@\text{ZrO}_2$, (4% (L L^{-1}) Methanol, 3% (L L^{-1}) Sauerstoff, Gesamtvolumenstrom 50 mL min^{-1} , Heizrate 10 K min^{-1} , Einwaagen 50 mg).

10.10. In-situ-DRIFTS-Messungen mit Methanol und Formaldehyd

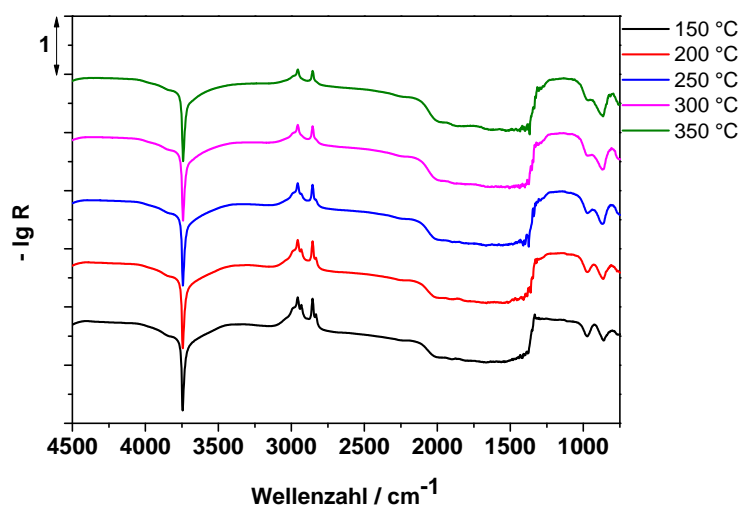


Abbildung 10-37: In-situ-DRIFTS-Messungen mit Methanol bei einer Gaskonzentration von $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ bei verschiedenen Temperaturen.

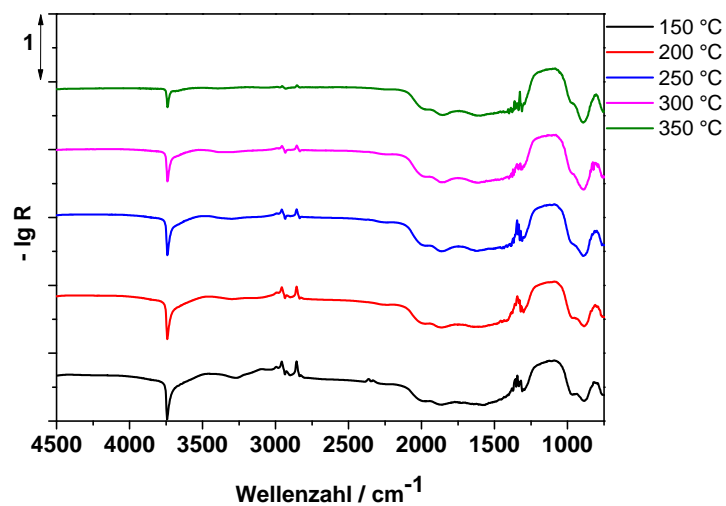


Abbildung 10-38: In-situ-DRIFTS-Messungen mit Methanol bei einer Gaskonzentration von $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ und Wasser bei einer Gaskonzentration von $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ bei verschiedenen Temperaturen.

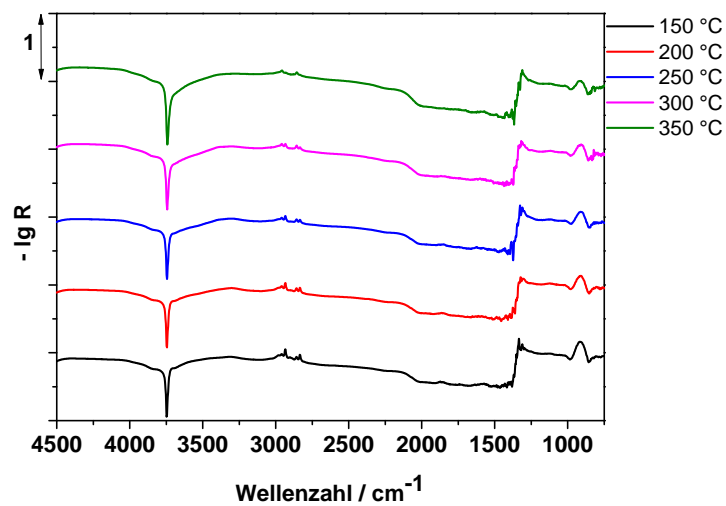


Abbildung 10-39: In-situ-DRIFTS-Messungen mit Formaldehyd bei einer Gaskonzentration von $6,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ bei verschiedenen Temperaturen.

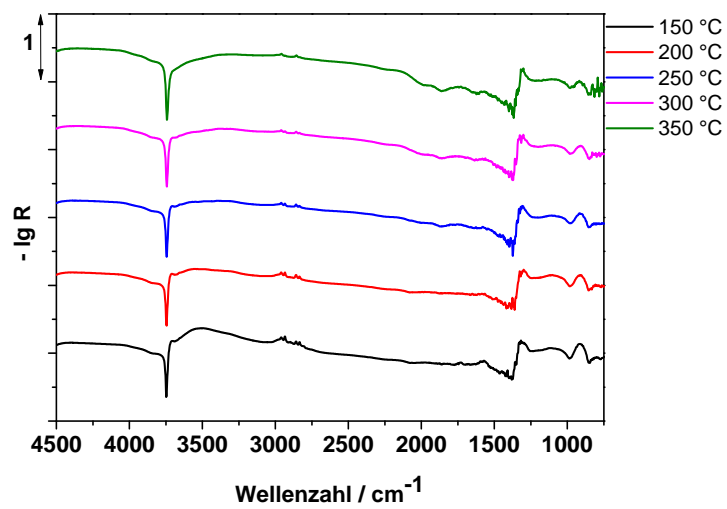


Abbildung 10-40: In-situ-DRIFTS-Messungen mit Formaldehyd bei einer Gaskonzentration von $6,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ und Wasser bei einer Gaskonzentration von $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ bei verschiedenen Temperaturen.

10.11. TG/DTA-Messungen

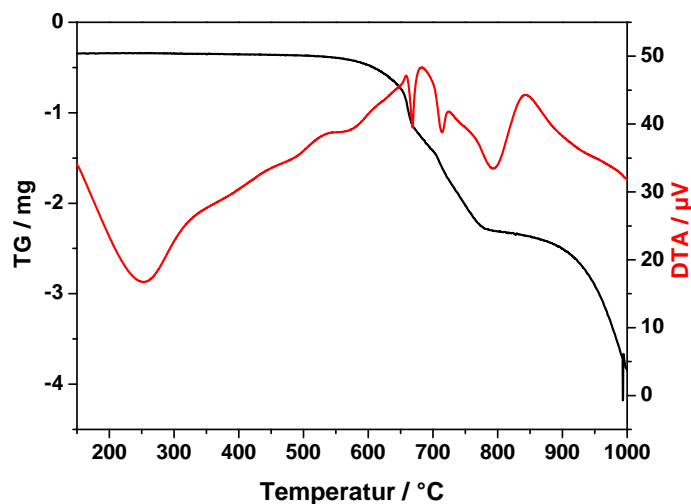


Abbildung 10-41: Temperaturprogrammierte Reduktionen mit Wasserstoff an Vanadiumpentoxid (Voroxidation: 400 °C, 30 Minuten, 6 % (L L⁻¹) Sauerstoff, Reduktion: Heizrate 10 K min⁻¹, 5 % (L L⁻¹) Wasserstoff, Endtemperatur 750 °C, Einwaage 22,5 mg).

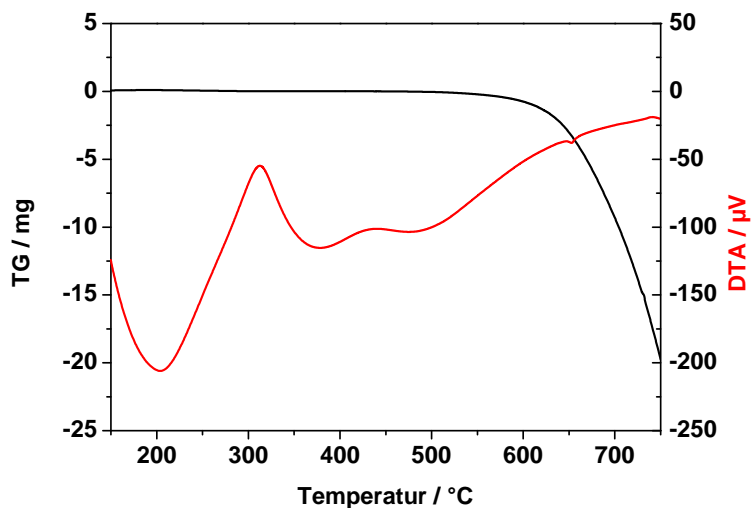


Abbildung 10-42: Temperaturprogrammierte Reduktionen mit Wasserstoff an Diantimontrioxid (Voroxidation: 400 °C, 30 Minuten, 6 % (L L⁻¹) Sauerstoff, Reduktion: Heizrate 10 K min⁻¹, 5 % (L L⁻¹) Wasserstoff, Endtemperatur 750 °C, Einwaage 50 mg).

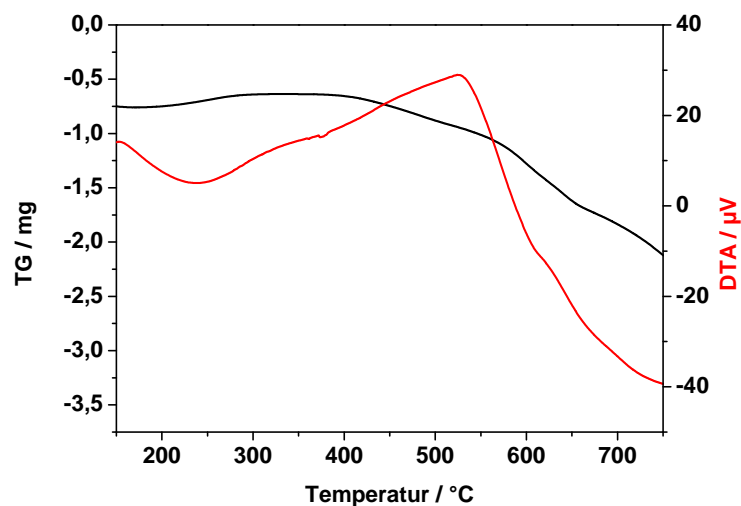


Abbildung 10-43: Temperaturprogrammierte Reduktionen mit Wasserstoff an Vanadium-Antimon-Oxiden geträgert auf pygener Kieselensäure (Voroxidation: 400 °C, 30 Minuten, 6 % (L L⁻¹) Sauerstoff, Reduktion: Heizrate 10 K min⁻¹, 5 % (L L⁻¹) Wasserstoff, Endtemperatur 750 °C, Einwaage 50 mg).

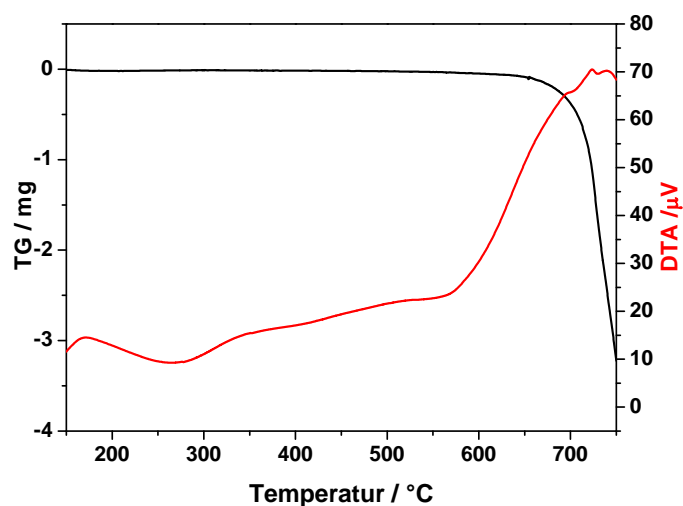


Abbildung 10-44: Temperaturprogrammierte Reduktionen mit Wasserstoff an Vanadium-Antimon-Oxid (gemörstert) (Voroxidation: 400 °C, 30 Minuten, 6 % (L L⁻¹) Sauerstoff, Reduktion: Heizrate 10 K min⁻¹, 5 % (L L⁻¹) Wasserstoff, Endtemperatur 750 °C, Einwaage 13 mg).

10.12. REM-Aufnahmen der Trägermaterialien

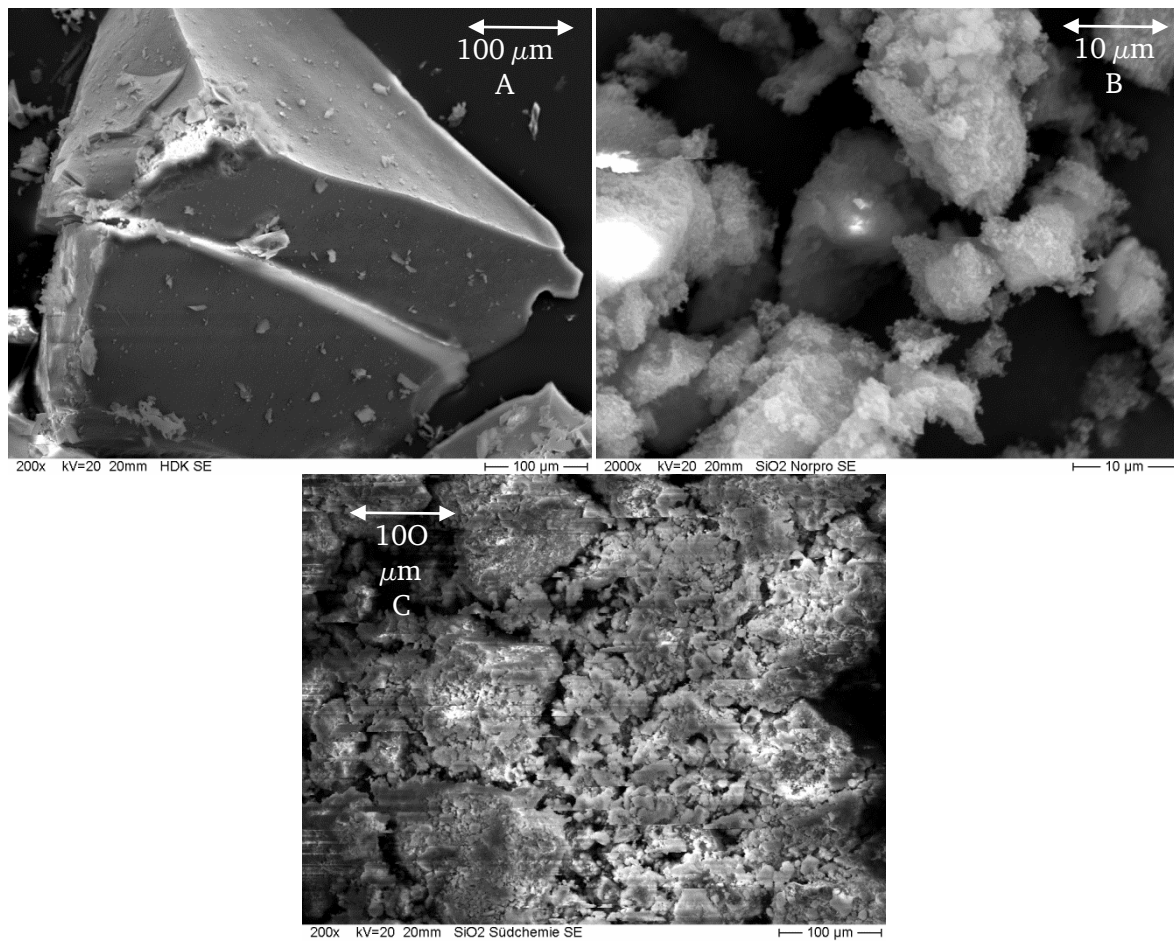


Abbildung 10-45: REM-Aufnahmen der Kieselsäureträger:
A) pyrogener Kieselsäure, B) Fällungskieselsäure, C) natürlicher Kieselsäure.





Melanie Schumann

14.09.2015

Barkhausstr. 9

64289 Darmstadt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, den 14.09.2015

Dipl.-Ing. (FH) Melanie Schumann



Melanie Schumann

14.09.2015

Barkhausstr. 9

64289 Darmstadt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den 14.09.2015

Dipl.-Ing. (FH) Melanie Schumann

